



Sorption af organiske stoffer i jord og grundvand

Larsen, Thomas; Kjeldsen, Peter

Publication date:
1988

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Larsen, T., & Kjeldsen, P. (1988). *Sorption af organiske stoffer i jord og grundvand*. Lossepladsprojektet. Rapport No. P5-1

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

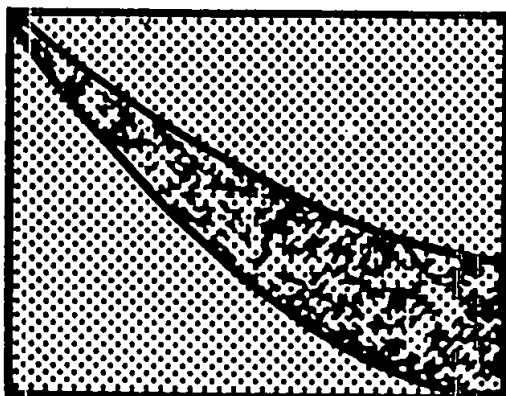
- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Peter Kjeldsen

Thomas Larsen

Laboratoriet for teknisk Hygiejne,
Danmarks Tekniske Højskole



SORPTION AF
ORGANISKE STOFFER
I JORD OG GRUNDVAND

RAPPORT P5-1

JULI 1988

LOSSEPLADSPROJEKTET

FORORD

Denne rapport er udarbejdet under Lossepladsprojektet, delprojekt P5: "Sorption af specifikke organiske stoffer i akvifermaterialer". Projektet omfatter dels en litteraturundersøgelse, hvori tidligere fundne resultater sammenstilles, dels en eksperimentel del. Denne rapport er en afrapportering af litteraturundersøgelsen. Forfatterne vil gerne takke Mia Clausen og Heidi Paldan (skrivning), Birte Brejl (tegninger) og Stine Lindberg for deres deltagelse i rapportens tilblivelse.

Lyngby, juli 1988

SAMMENFATNING

Sorption af specifikke organiske stoffer i akvifermaterialer giver anledning til en tilbageholdelse af stoffet i akviferen, således at stoffet bevæger sig med en reduceret hastighed i forhold til grundvandets hastighed. Af denne grund er et kendskab til sorptionsforholdene i jord og i akvifermaterialer vigtig.

Forskningen i sorptionsforhold har været stadig stigende i de sidste 15-20 år. Man strides dog stadig om sorptionsprocessen langt overvejende er en overfladereaktion eller en fordelingsreaktion mellem vandet og den faste fase. Alle undersøgelser viser dog, at den afgørende parametre er indholdet af organisk stof i den faste fase, og der er af mange opstillet regressions-sammenhænge, der muliggør en bestemmelse af sorptionen ud fra kendskab til indhold af organisk stof og en fysisk-kemisk parameter, oktanol/vand-fordelingskoefficienten. Denne og andre metoder til bestemmelse af sorptionen er indgående beskrevet i rapportens appendices, hvor en større tabelsamling af vigtige konstanter er gengivet.

Mange konkluderer, at de ovennævnte regressionsformler bestemmer sorptionens størrelse med rimelig præcision (indenfor en faktor 2) hvis indholdet af organisk stof i den faste fase er større end 1 o/oo. Undersøgelser af sorptionen til akvifermaterialer, hvor indholdet af organisk stof ofte er under 0,1% er ikke særlig omfattende. De få undersøgelser der er refereret viser, at for akvifermaterialer med lavt indhold af organisk stof begynder andre (uorganiske) parametre at få betydning.

De nævnte regressionsformler er udviklet til brug for udissocierbare organiske stoffer. Enkelte har dog undersøgt sorptionen af organiske syrer og baser. For en vigtig gruppe af organiske syrer nemlig chlorphenolerne opstilles en tilsvarende regressionssammenhæng, hvor der, udover de førnævnte konstanter, inddrages to yderligere betydende parametre, nemlig pH og stoffets syrekonstant.

Kun få har undersøgt sorptionen af organiske baser. De få undersøgelser konkluderer dog at sorptionsforholdene er yderst komplekse, idet det ofte kan være to overlappende processer, nemlig sorption til den organiske fase og ionbytning til uorganiske bestanddele i jorden/akviferet materialet.

Litteraturen beskriver en række forhold som kan vanskeliggøre brugen af de almindelige regressionssammenhænge:

- Ved lavt indhold af organisk stof i den faste fase ($<0,1\%$) har enkelte observeret konkurrence mellem tilstedeværende stoffer. Sorptionen var således mindre, når flere stoffer var tilstede i forhold til hvis stoffet fandtes alene. Fænomenet er dog kun undersøgt i meget få tilfælde.
- Tilstedeværelsen af opløst organisk stof såsom vandblandbare opløsningsmidler, humusstoffer m.m. i relativ høj koncentration i forhold til det sorberende stof, kan give anledning til en reduceret sorption og dermed en højere transporthastighed. Dette gælder især for de mest hydrophobe stoffer.
- Hurtige grundvandshastigheder (>1 m/døgn) kan betyde, at der ikke når at indtræde ligevægt mellem vand og fast fase, hvilket vil påvirke sorptionen.
- Afgivelsen af det sorberede stof, desorptionen, er i mange tilfælde ikke reversibel.
- De styrende sorptionsparametre kan variere betydelig indenfor korte afstande i naturen. De få undersøgelser der kendes, indikerer at denne variation er størst i vertikal retning i forhold til horisontal retning. Variationen er i enkelte tilfælde forsøgt beskrevet med geostatistiske metoder.

Slutteligt fremhæves de sorptionsforhold der er dårligst belyst i litteraturen, nemlig sorption til akviferet materialer (med organisk stofindhold $<0,1$ o/o), konkurrencefænomener samt tilstedeværelse af transportfremmende organisk stof (som fx refraktivt organisk stof i lossepladsperkolat).

SUMMARY IN ENGLISH

Kjeldsen, P. & Larsen, T. (1988):

Sorption of specific organic compounds on soils and materials aquifer - A literature review. Lossepladsprojektet, Report P5-1, May 1988

The sorption of organic compounds in soils and aquifer materials results in retardation of the compound. This means that the compound is travelling with a reduced velocity compared to the velocity of the ground water. For this reason insight to sorption relationships is of utmost importance.

The research of sorption onto soils and aquifer materials has been expanding the last 15 to 20 years. However, consensus as to the nature of the sorption process has not yet been reached. But nearly all investigations show that the organic carbon content of the solid phase is the most important parameter.

Many regression equations have been established, which estimate the distribution coefficient for neutral organic compounds from the content of organic carbon and the octanol/water partition coefficient. In Appendix 1 the equations and a comprehensive collection of data is given.

The regression equations normally estimate the distribution coefficients within a factor 2. However the equations are valid only at an organic carbon content above 0.1 %. Only a few investigations have dealt with sorption to low carbon aquifer materials. These few investigations indicate that in the low organic carbon range other (especially inorganic) parameters are important.

The sorption of organic bases and acids are investigated in a few cases. The sorption of chlorophenols, which are an important group of organic acids, may also be described by a similar regression equation, including pH and the acid dissociation constant as additional parameters in the equation.

The sorption of organic bases seems complex. Both simple partitioning between the water and the solid organic carbon and ion exchange to clays and metal oxides may be important processes.

The literature describes some complicating aspects influencing the sorption process:

- Competition between different organic compounds in solution is observed in low carbon aquifer materials. However, this has been investigated only in a few cases.
- Dissolved organic matter (solvents miscible in water, humic substances etc.) in relative high concentrations may lead to a reduced sorption of highly hydrophobic compounds.
- At high flow velocities ($>1\text{m/day}$), equilibrium between the water and the solid phase is not obtained.
- The sorption process is in some cases partly irreversible.
- The spatial variation of the sorption parameters within a field is important. The few existing investigations indicate that the variation can be significant especially in the vertical direction.

INDHOLDSFORTEGNELSE

1. INDLEDNING	1
2. GENERELLE SORPTIONSTEORIER	3
2.1 Faseteori	3
2.2 Elektrostatisk binding	5
2.3 Kemisk binding	6
3. BETYDENDE PARAMETRE I SORPTIONSPROCESSEN	7
3.1 Ikke-ioniserbare organiske stoffer	7
3.1.1 Estimation af fordelingskoefficienten, K_{OC}	9
3.1.2 Andre estimationsmetoder	11
3.2 Ioniserbare organiske stoffer	14
3.2.1 Organiske syrer	16
3.2.2 Organiske baser	22
3.3 Sammensætning af fast organisk stof	29
3.4 Opløst organisk stof	30
3.4.1 Vandblandbare organiske opløsningsmidler	31
3.4.2 Andre opløste stoffer	31
3.5 Konkurrence	34
3.6 Kinetik i sorptionsprocessen	36
3.7 Desorption	40
3.8 Rumlig variation	42

VII

4.	KONKLUSION	45
5.	REFERENCER	47
6.	ORDLISTE.....	55
	APPENDICES	59
A1	MODELOPSTILLINGER FOR SORPTIONSTEORIER	59
A2	ESTIMATION AF FORDELINGSKOEFFICIENTER	63
A3	MOLEKYLÆR KONNEKTIVITET - ET EKSEMPEL	85

1. INDLEDNING

Baggrunden for at fokusere på sorption af organiske stoffer på akvifer-materialer skal findes i den stigende opmærksomhed på forureningen af vores grundvand. Sorption er et meget undersøgt fænomen i forbindelse med rensning i aktivt kul, og i miljøet specielt med pesticider i landbrugsjord. Der foreligger derimod kun få undersøgelser af sorption til akvifermaterialer med lavt indhold af organisk kulstof. Sorptionen i akvifer kan for nogle stoffer, selv ved det lave indhold af kulstof i akvifer materialet, lede til betydelig forsinkelse af stoffet i forhold til vandbevægelsen. Selv en lille forsinkelse kan dog have betydning i forbindelse med planlægning af afværgeforanstaltninger.

Formålet med denne litteraturundersøgelse er at sammenfatte den nuværende videnstatus for på baggrund af denne at kunne konkludere hvilke tiltag, der er nødvendige for at udbygge den eksisterende viden.

Rapporten er opdelt i 3 afsnit: Kapitel 2 omhandler generelle sorptionsteorier, idet sorption som et overordnet begreb dækker flere delbegreber. Kapitel 3 er en gennemgående beskrivelse af de betydende parametre i sorptionsprocessen. Kapitel 4 er et sammendrag og konklusion for den nødvendige videnudbygning. I kapitel 6 forklares en del af de i rapporten mest benyttede fagudtryk. Herudover indeholder rapporten en række appendices, hvor der bl.a. gives metoder til estimation af adsorptionen, herunder et omfattende tabelværk med fysiske konstanter af betydning for estimationen.

2. GENERELLE SORPTIONSTEORIER

Sorption dækker ofte flere begreber: Adsorption, absorption og af og til ionbytningsfænomener. I det følgende kapitel gives en kort gennemgang af de enkelte fænomener.

2.1 FASETEORI

Faseteorien bygger på den antagelse at sorbaten (det organiske stof) diffunderer ind i sorbenten (jorden eller akvifer materialet) og ikke kun lokaliseres på overfladen. Der er altså her tale om en absorption hvor stoffet diffunderer fra en fase over i en anden.

Ved at betragte de enkelte aggregater som kugler kan en matematisk beskrivelse opstilles. Modellen der bygger på diffusion ind i aggregaterne, er beskrevet i Appendix 1.

Diffusionsteorien er en teori, der samtidig beskriver kinetikken i processen. Den har derfor sin berettigelse i tilfælde, hvor aggregaterne er store, flow-hastighederne er høje samt hvor diffusionen er lille p.g.a ringe porøsitet eller store molekyler.

En anden del af faseteorien bygger på den antagelse at jordens indhold af organisk stof er af en sådan karakter at opløste stoffer kan diffundere ind i dette. Ligevægten mellem opløst stof i væskefasen og "opløst stof" i den organiske fase, kan da beskrives ved ligevægt i fugaciteterne.

Fugacitetsbegrebet af et stof kan beskrives som stoffets evne til at fordampe. Fugacitetsbegrebet er bl.a. omtalt i Mackay et al. (1980). Fugaciteten af et stof, f , kan defineres som:

$$f = x \cdot \gamma \cdot f_R$$

hvor x er molbrøken

γ er aktivitetskoefficienten
 f_R er damptrykket for stoffet på væskeform.

Udtrykket fører til følgende udtryk:

$$f_{\text{vand}} = \Phi_V \cdot C$$

$$\text{hvor } \Phi_V = \gamma \cdot f_X \cdot V_W$$

hvor V_W er vands molære rumfang (0.018 l/mol)
 C er væskekoncentrationen af stoffet

Ved ligevægt er fugaciteten i alle faser ens dvs.

$$f_{\text{sorberet}} = f_{\text{vand}}$$

$$S = \frac{\Phi_V}{\Phi_S} \cdot C$$

hvor S er koncentrationen af stoffet på sorbenten.

Ovenstående ligning gælder for fortyndede opløsninger (hvor aktiviteten kan sættes lig én) og svarer til den kendte lineære adsorptionsteori:

$$S = K_d \cdot C$$

hvor K_d er fordelingskoefficienten

Når den lineære sammenhæng gælder kan der opstilles et udtryk for hvor hurtigt stoffet vandrer i forhold til hastighed i grundvandet:

$$V_S/V = \frac{1}{1 + \frac{\rho}{\epsilon} \cdot K_d}$$

hvor V_S er stoffets vandringshastighed

V er vandets hastighed

ρ er rumvægten af jorden/akvifer materialet

ϵ er den effektive porøsitet

K_d er distributionskoefficienten.

I tilfælde hvor den lineære isotherm ikke kan beskrive sorptionsfænomenet benyttes ofte den empiriske Freundlich-isotherm:

$$S = K \cdot C^n$$

hvor K og n er sorptionskonstanter

Freundlich-isothermen må ofte benyttes hvis man afbryder med høje koncentrationer i væskefasen eller hvor sorptionen ikke kun er styret af fordelingen af stof mellem væskefasen og den faste fase.

2.2 ELEKTROSTATISK BINDING

En type sorption, hvor der er tale om elektrostatiske kræfter af en vis størrelse betegnes ofte med chemisorption (Atkins 1978). Bindingen kan ofte være af covalent karakter. Kation sorption til lermineraloverfladen vil ofte være af denne type. Det være sig organiske kationer som aniliner, quinolin, med flere (Brown & Combs 1985).

Ved ionbytning sker der en udskiftning af specier på overfladen af sorbenten således at Gibbs fri energi (ΔG) formindskes. I Appendix 1 er vist en model for chemisorption. Modellen leder frem til den såkaldte Langmuir-isotherm:

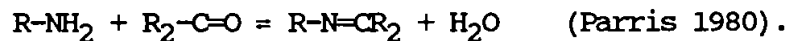
$$S = \frac{K_1 \cdot C}{1 + K_1 \cdot C}$$

hvor K_1 er ligningens sorptionsparameter.

På samme måde som kationer kan anioner bindes til jordpartikler, men da lermineralerne oftest er negativt ladede er bindingsstyrken af en væsentlig svagere karakter, dvs. at anionerne udvaskes lettere.

2.3 KEMISK BINDING

Bindinger med høje bindingsenergier er observeret ved sorption af bla. aniliner til humusstoffer (Larsen 1987). Der er ved denne reaktion ikke tale om ionbytning, men derimod en kondensation eksempelvis ved binding til carbonylgrupper.



3. BETYDENDE PARAMETRE I SORPTIONSPROCESSEN

Forskningen i organiske stoffers sorption til jord og sediment beskæftigede sig i begyndelsen med hvorledes man kunne estimere sorptionens størrelse udfra kendskab til stoffets fysisk-kemiske egenskaber. Det var især ikke-ioniserbare organiske stoffer der fokuseredes på, men også estimationsformler for enkelte grupper af ioniserbare stoffer (phenoler) er udviklet. Disse metoder præsenteres i kapitlets første del. I de senere år er man imidlertid begyndt at undersøge de forskellige forhold som begrænser brugen af de udviklede estimationsformler, forhold som konkurrence for andre stoffer opløst i vandet, ikke reversibel desorption, sorption under ikke-ligevægt osv. Disse forhold præsenteres i kapitlets sidste halvdel.

3.1 IKKE-IONISERBARE ORGANISKE STOFFER

Der er foretaget mange undersøgelser af ikke-ioniserbare organiske stoffers sorption, både til jord (Wu & Gschwend 1986, Urano & Murata 1985, Means et al. 1980, Means et al. 1982 m.fl.) og sedimenter (Karickhoff & Brown 1978, Means et al. 1980, Means et al. 1982 m.fl.). Det er vist, at sorptionen kan beskrives ved Freundlich-isotermen ($S = K \cdot C^n$). Ofte er $n = 1$ så udtrykket kan reduceres til den lineære isotherm: $S = K_d \cdot C$ (som omtalt i afsnit 2.1). Karickhoff (1984) angiver, at den lineære form kan anvendes enten når væskekoncentrationen er mindre end 10^{-5} molær eller mindre end halvdelen af stoffets opløselighed. På figur 3.1 (Karickhoff et al. 1979) og figur 3.2 (Means et al., 1980) er viste eksperimentelle resultater, der illustrerer den lineære sammenhæng mellem sorberet koncentration, S , og væskekoncentrationen, C .

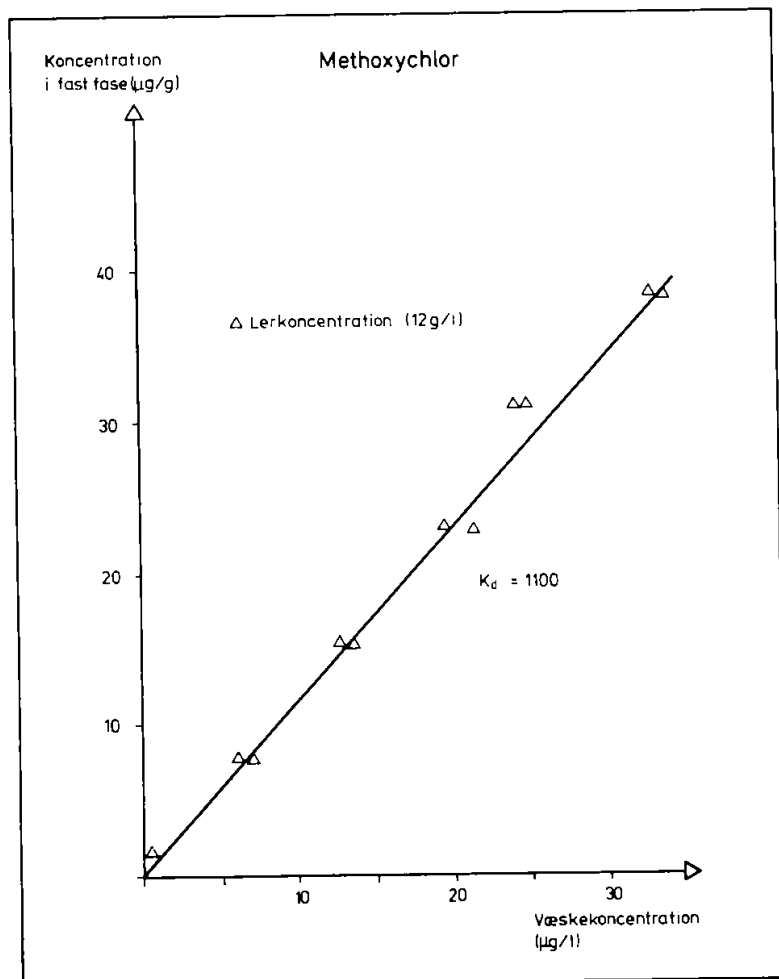
For de fleste jorde bindes de hydrophobe stoffer fortrinsvis til jordens indhold af organisk stof. Det er af flere vist, at der for jorde, der har et indhold af organisk stof større end 0,1 %, er en lineær sammenhæng mellem fordelingskoefficienten, K_d , og jordens fraktion af organisk stof, f_{oc} :

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc}$$

hvor K_{oc} er fordelingskoefficienten i forhold til jordens organiske kulstof.

Figur 3.3 viser en undersøgelse af chlorbenzeners adsorption til forskellige sorbenter (Schwarzenbach & Westall 1981). Figuren viser, at der for hver chlorbenzen er en lineær relation (hældningen er lig én i det dobbelte logaritmiske diagram) mellem stoffets fordelingskoefficient og indhold af organisk stof.

Figur 3.4 (Hasset et al. 1983) illustrerer ligeledes den lineære sammenhæng mellem fordelingskoefficient og sorbentens indhold af organisk stof her, i modsætning til figur 3.3, over et mere begrænset område (1-5% organisk stof).



Figur 3.1 Resultater fra batcheksperimenter med methoxychlor på lerjord (Karickhoff et al. 1979).

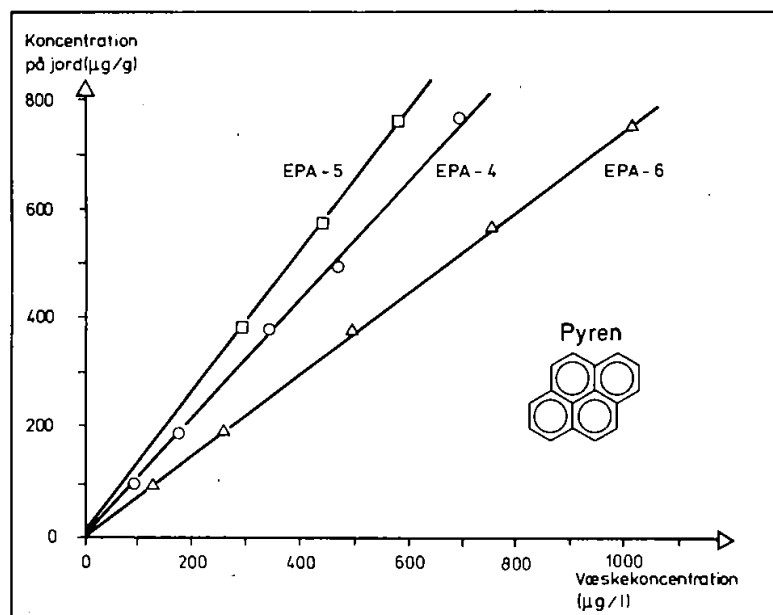


Fig. 3.2 Resultater fra batcheksperimentet med en PAH og forskellige standard jorde (Means et al. 1980).

3.1.1 Estimation af fordelingskoefficienten, K_{OC}

K_{OC} er i utrolig mange tilfælde forsøgt estimeret ud fra forskellige stofkonstanter. En af de mest benyttede stofkonstanter er oktanol/vandfordelingskoefficienten, hvor følgende ligning oftest er benyttet:

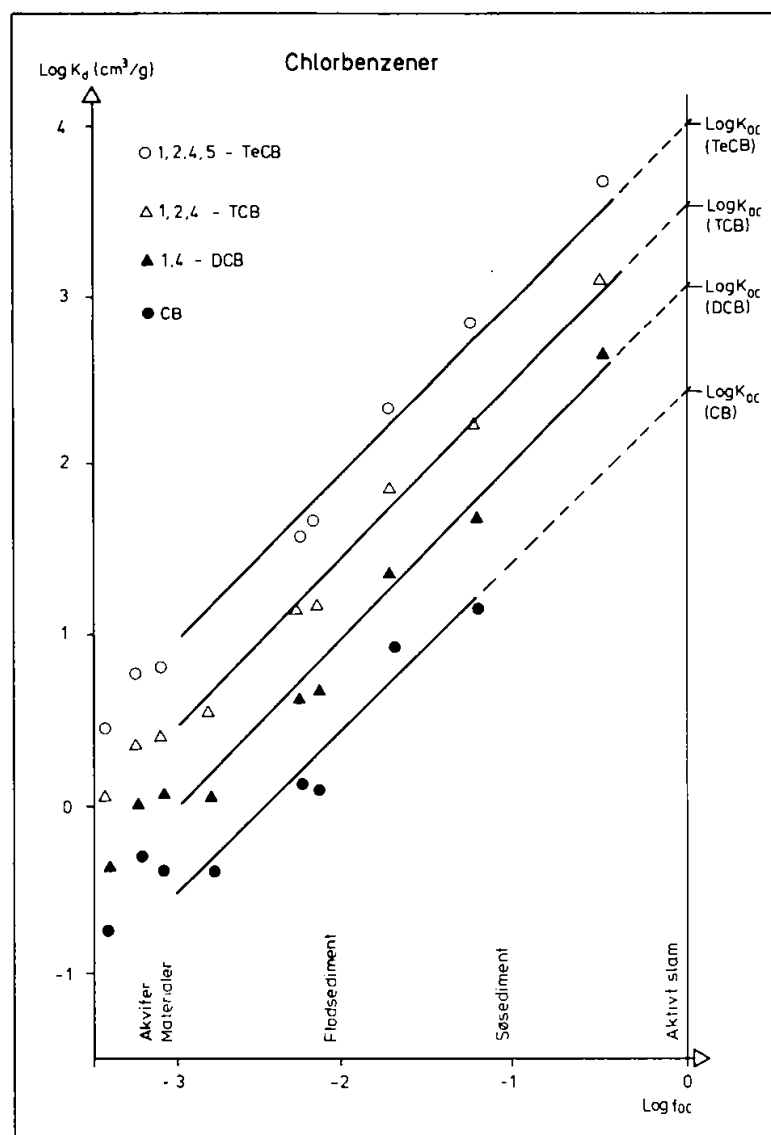
$$\log K_{OC} = a \log K_{OW} + b$$

Tabel 3.1 viser et eksempel på benyttelse af ovenstående ligning (Schwarzenbach & Westall 1981). Tabellen viser, at konstanterne a og b til en vis grad afhænger af det akvifermateriale, der er benyttet i forsøget, men at for sorbenter med f_{OC} større end 0,1 % fås følgende regressionssammenhæng gældende for alle akvifermaterialerne:

$$\log K_{OC} = 0,72 \log K_{OW} + 0,49$$

Schwarzenbach og Westall (1981) nævner at med denne ligning (for jorde og akvifermateriale med f_{OC} større end 0,1%) kan man (også for andre stoffer end chlorbenzener) estimere K_{OC} (og dermed K_d udfra ovenstående ligning) indenfor en faktor 2.

I Appendix 2 er gengivet en mere detaljeret beskrivelse af forskellige korrelationsligninger gældende for forskellige stofgrupper. Desuden præs-

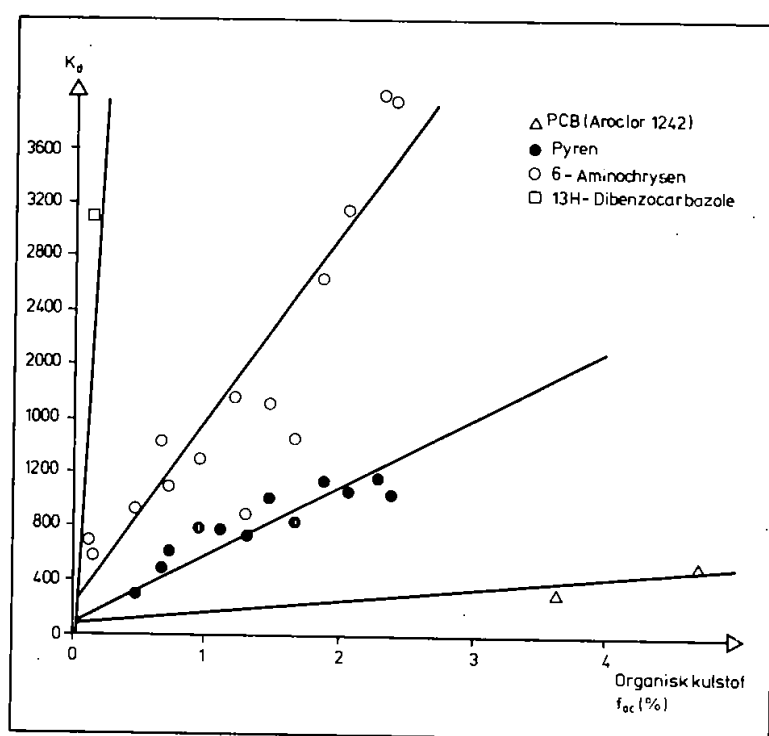


Figur 3.3 Fordelingskoefficienter for chlorbenzener som funktion af organisk kulstofindhold i sorbenten (Schwarzenbach & Westall 1981).

teres en tabelsamling af en lang række stoffers oktanol/vandfordelingskoefficient, K_{ow} .

3.1.2 Andre estimationsmetoder

Der er igennem tiden benyttet flere estimationsmetoder til bestemmelse af fordelingskoefficienten, K_{oc} . Her skal kun de vigtigste nævnes.



Figur 3.4 Sammenhængen mellem organisk stof og sorbentes fordelingskoefficienter for 4 forskellige stoffer. Resultaterne stammer ikke fra samme forsøgsrække (Hasset et al. 1983).

Vandopløselighed

Vandopløseligheden har, i tilfælde hvor stoffets K_{ow} -værdi ikke har været kendt, været benyttet enten til at estimere oktanol/vand-fordelingskoefficienten (Doucette & Andren, 1987) eller organisk stof/vand-fordelingskoefficienten, K_{oc} , direkte. I Lyman et al. (1982) præsenteres flere eksempler på sådanne regressionsformler (se i øvrigt Appendix 2)

Tabel 3.1 Regressionssammenhænge mellem fordelingskoefficienten for organisk stof, K_{OC} , og chlorbenzeners oktanol/vand-fordelingskoefficienten, Schwarzenbach & Westall (1980).

Prøve	Organisk stof f_{OC} , (gOC/g)	Korrelation $\log K_{OC} = a \log K_{OW} + b$		
		a	b	R^2 (n=10)
Flod sediment	0,0056	0,69	-1,66	0,95
Akvifermateriale 1	0,0073	0,70	-1,76	0,97
Akvifermateriale 2	0,0008	0,57	-1,96	0,97
Akvifermateriale 3	0,0006	0,55	-1,73	0,96
Akvifermateriale 4	0,0004	0,50	-2,05	0,97
Akvifermateriale 5	0,0015	0,71	-2,31	0,97

Estimation udfra funktionelle grupper

I visse tilfælde kendes hverken vandopløseligheden eller oktanol/vand fordelingskoefficienten for et stof. Hansch & Leo (1979) beskriver en model, hvor man udfra stoffets indhold af diverse funktionelle grupper, kan beregne stoffets K_{OW} -værdi. Doucette & Andren (1987) viser dog at denne metode kraftigt overestimerer K_{OW} -værdier for meget hydrophobe stoffer (med $\log K_{OW} > 6$ - stoffer som dioxiner, furaner, og PCB'er). Metoden giver således K_{OW} -værdier, der ligger op til 1000 gange højere end observerede værdier.

Total Molekylær overflade

Doucette & Andren (1987) beregnede, ved hjælp af et EDB-program, Totale Molekylære Overflader (TSA) for en række hydrophobe stoffer (dioxiner, furaner, PCB m.fl. med $\log K_{OW}$ -værdier i området 4.5-8.2). De opnåede en rimelig godt korreleret lineær sammenhæng mellem $\log K_{OW}$ og TSA. Beregninger af Totale Molekylære Overflader kan derfor være anvendelige i en estimation af adsorptionen for meget hydrophobe stoffer, hvor det rent eksperimentelt ved den direkte metode hvor oktanol og vand rystes sammen, er uhyre svært at bestemme K_{OW} -værdier.

Molekylær "Konnektivitet"

Sabljić (1984, 1987) og Gerstl & Helling (1987) har introduceret en beregnet strukturel stofparameter, molekylær konnektivitet, som benyttes til estimation af organisk stof/vand-fordelingskoefficienten, K_{OC} . Sabljić's resultater fra 1987 tyder på, at denne estimationsmetode er de i det foregående beskrevne metoder overlegen. Metoden bør dog nok afprøves på et større data-materiale.

Molekylær "konnektivitet" er en størrelse, der kan beregnes udfra stoffets konfigurationsformel. Sabljić benytter den såkaldte første ordens molekylære konnektivitet. Denne beregnes udfra den del af molekylet, der ikke udgøres af brintatomer. Hvert ikke-brint-atom beskrives ved dens δ -værdi, som er lig med det antal ikke-brint-atomer i molekylet, som det pågældende atom er bundet til (uafhængig af bindingens valens). Den første ordens molekylære konnektivitet, 1_χ , beregnes derefter udfra δ -værdierne med formlen:

$$1_\chi = \sum (\delta_i \delta_j)^{-0.5}$$

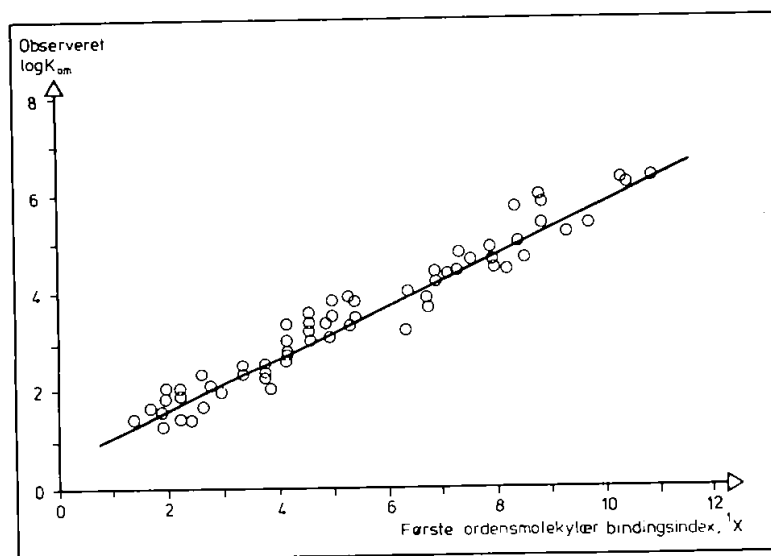
hvor i og j henfører til par af forbundne ikke-brint-atomer og hvor der summeres over alle bindinger mellem ikke-brint-atomer. I Appendix 3 er der til illustration af metoden gennemregnet 1_χ for 1,2,3-trichlorbenzen. I Gerstl og Helling (1987) er konnektivitetsbegrebet behandlet yderligere.

K_{OC} kan dernæst estimeres udfra formlen:

$$\log K_{OC} = 0.53 \cdot 1_\chi + 0.54$$

Fordelen ved den viste metode er at K_{OC} bestemmes direkte udfra en beregnet størrelse. Der gøres således ikke via en målt størrelse som K_{OW} . Ved ikke at måle K_{OC} undgås en måleusikkerhed, der ifølge Sabljić kan være betydelig. Man er desuden ude over at skulle vurdere, hvilken af de utallige regressionsformler mellem K_{OC} og K_{OW} (se Appendix 2), som bør benyttes for et givent stof. Dog skal det bemærkes, at metoden ikke skelner mellem beslægtede stoffer. Således fås det samme tal for fx brombenzen og chlorbenzen. Metoden har således allerede fra starten en "indbygget" fejl, som dog kan være lille i forhold til andre mulige usikkerheder i estimationen.

Gerstl & Helling (1987) opnår ikke helt den samme gode korrelation som Sabljic (1987). Dette skyldes formentlig, at de benytter data for baseret på 72 observationer (indenfor stofgrupperne chlorbenzener, chlor-phenoler, PAH'er, alkylbenzener, chlorerede alifater m.fl.). Figur 3.5 viser ovenstående regressionssammenhæng. Forskellige pesticider, hvoraf en stor del er polære.



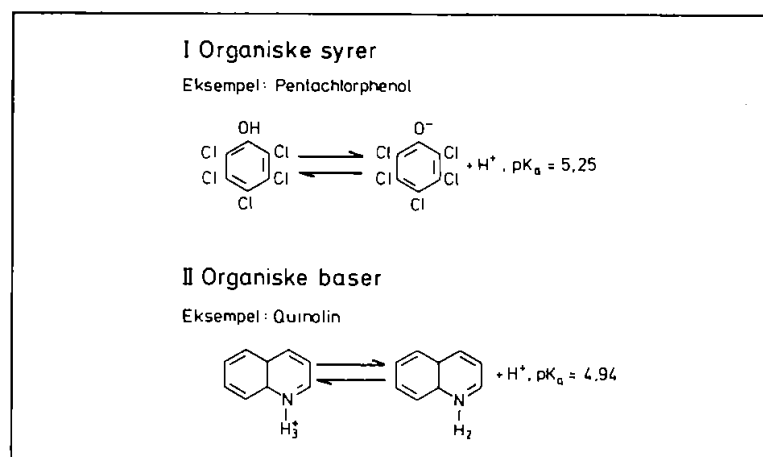
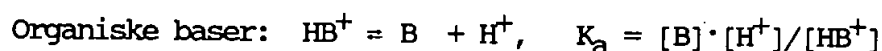
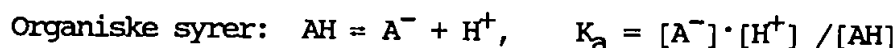
Figur 3.5 Observerede distributionskoefficienter, K_{oc} som funktion af førsteordens konnektivitets-index, 1χ for 72 PAH'er, heterocykliske og substituerede PAH'er, PCB'er, alkyl- og chlorbenzener, halogenerede alkaner og alkenes og halogenerede phenoler (Sabljic, 1987).

3.2 IONISERBARE ORGANISKE STOFFER

Den simple fordelings-model, som er brugt til beskrivelse af sorption af neutrale hydrofobe stoffer (se afsnit 3.1) er kun i begrænset omfang anvendelig for stoffer, der helt eller delvis er ioniserede ved naturlige pH-værdier. De vigtigste af disse stoffer er aminer, carboxylsyrer og phenoler. For disse stoffer, som indeholder funktionelle grupper som kan ioniseres måder, foruden den simple fordeling, tages hensyn til processer, som ionbyt-

ning, kompleksbytning, dannelse af ionpar eller ionkomplekser, som kan overføres til den organiske fase.

De ioniserbare stoffer kan deles op i to grupper: organiske syrer og baser. Figur 3.6 viser eksempler på sådanne ligevægte. Mere generelt kan ligevægtene stilles op på følgende måde:



Figur 3.6 Eksempler på ionisering af organiske stoffer. For begge stoffer er stoffets syrekonstant pK_a angivet.

$pK_a = (-\log K_a)$ angiver således den pH-værdi, hvor halvdelen af stoffet er ioniseret og den anden halvdel er på neutral form. For en organisk syre (såsom pentachlorphenol) vil størstedelen af stoffet være negativt ladet ved højt pH og neutral ved lav pH. For en organisk base (som quinolin) vil stoffet være neutralt ved højt pH og positivt ladet ved lavt pH.

I det følgende vil de vigtigste resultater for sorption af organiske syrer og baser blive præsenteret.

3.2.1 Organiske syrer

De vigtigste organiske syrer, set udfra et miljømæssigt synspunkt, er uden tvivl phenolerne. Disse udgør da stort set også den eneste gruppe af organiske syrer, hvis sorptionsforhold har været belyst. Der har især været fokuseret på chlorphenolerne. Det vigtigste arbejde for sorption af organiske syrer er således Schellenberg et al. (1984).

Følgende punkter skal trækkes frem herfra:

pH-afhængighed

For chlorphenolkoncentrationer op til 1 $\mu\text{mol/l}$ og for fastholdt pH og ionstyrke gælder en simpel lineær sammenhæng mellem den totale mængde (ioniseret og ikke ioniseret) af stof i den organiske fase og vandfasen. Dette er vist på Fig. 3.7 som gengiver sorptionsisothermer for forskellige pH-værdier for 2,3,4,5-tetrachlorphenol. (Schellenberg et al. 1984, Schwarzenbach & Westall 1985). Figuren viser desuden at sorptionsprocessen er stærkt pH-afhængig.

Estimation af sorption

I vand med lav ionstyrke ($I < 5 \times 10^{-3} \text{M}$) styres sorptionen for de fleste chlorphenoler af fordelingen af den neutrale phenolfraktion mellem den vandige og den organiske fase. Hvis pH i vandet således ikke er mere end en pH-enhed over den pågældende chlorphenols pK_a -værdi ($\text{pH} - \text{pK}_a < 1$) kan der ses bort fra sorptionen af phenolationen.

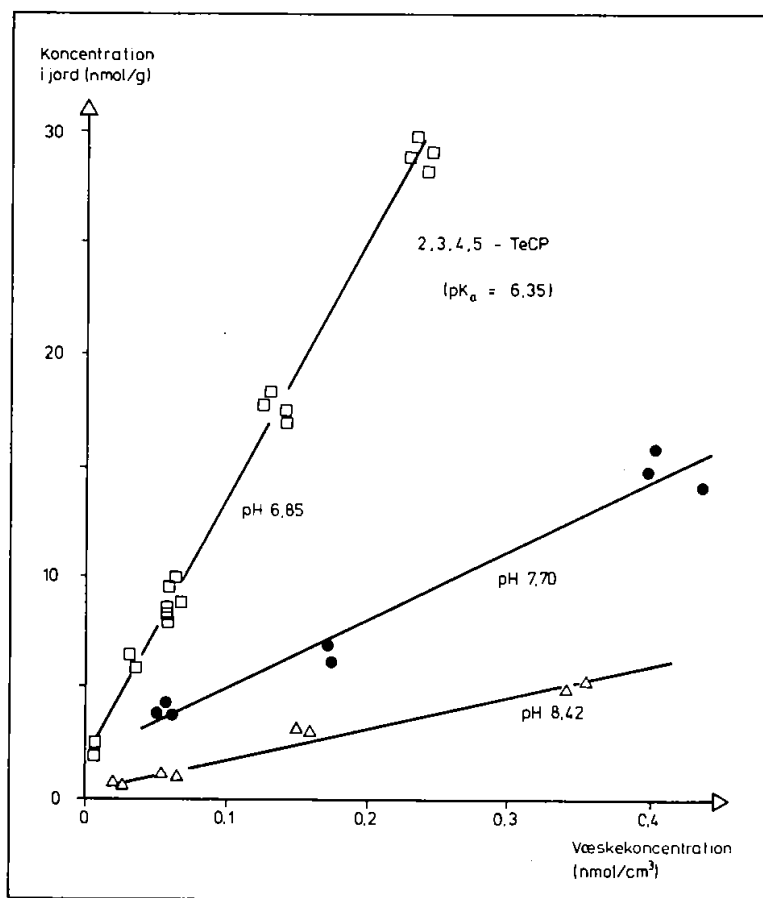
Sorptionen kan da estimeres udfra kendskab til oktanol/vand-fordelingskoefficienten for den neutrale chlorphenol, sorbentens indhold af organisk stof samt vandets pH. Følgende regressionssammenhæng er fundet gældende (Schellenberg et al. 1984):

$$K_d = K_p \cdot 1/(1 + K_a/[H^+]) \quad , \text{ hvor } K_p = f_{oc} \cdot 1,05 \cdot (K_{ow})^{0,82}$$

I Appendix 2 er gengivet $\log K_{ow}$ og pK_a -værdier for en lang række phenoler. Ovenstående ligning er udviklet alene for chlorphenoler, men kan dog med en vis forsigtighed benyttes til estimation af sorptionen af andre phenoler.

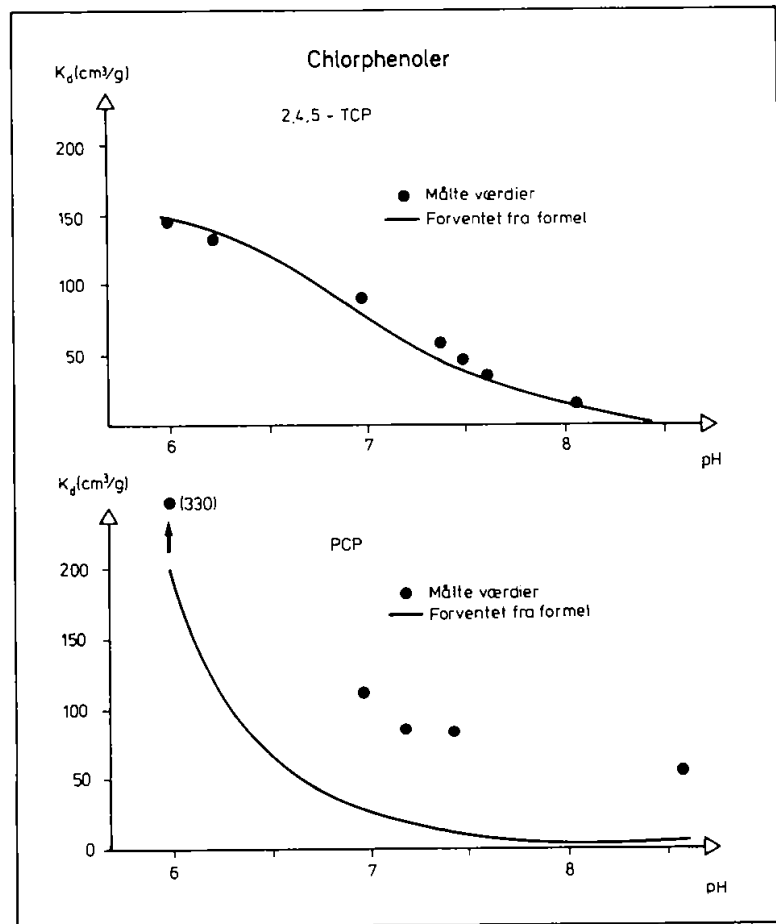
Forbehold for estimationen

Ovenstående regressionssammenhæng er kun gældende for $f_{oc} > 0,001$. Sammenhængen gælder således ikke for akvifermaterialer med $f_{oc} < 0,001$ og for rene



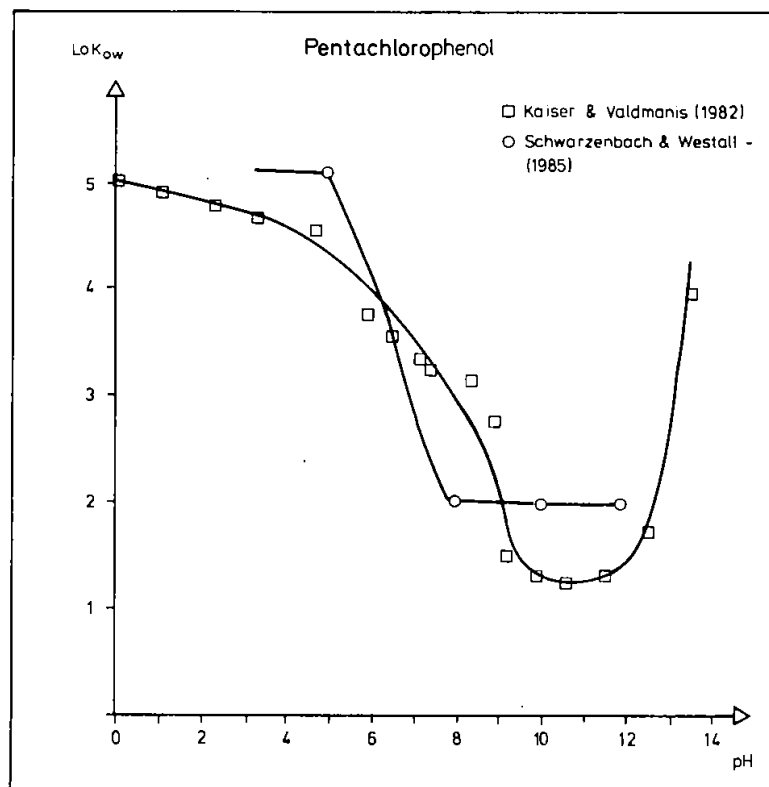
Figur 3.7 Sammenhæng mellem væskekoncentration og koncentration i organiske fase for 2,3,4,5-TeCP bestemt ved forskellige pH-værdier. (Schwarzenbach & Westall, 1985).

oxider (Al_2O_3), hvor kun en ringe sorption blev fundet. Dette er i overensstemmelse med den neglige phenolsorption på dolomit (som indeholder meget lidt organisk kulstof) fundet af Hudson-Baruth & Seitz (1986).



Figur 3.8 Beregnede og målt fordelingskoefficienter for 2,4,5-trichlorphenol (2,4,5-TCP, øverst) og pentachlorphenol (PCP, nederst). Forsøget er udført på sediment ($f_{\text{OC}}=0,094$). pH kontrolleres med en $\text{CaCO}_3/\text{CO}_2$ buffer. (Schwarzenbach & Westall 1985).

Nogle af de, udfra et miljømæssigt synspunkt, vigtigste chlorphenoler (tetrachlorphenoler og pentachlorphenol) har pK_a -værdier, som under naturlige forhold vil ligge mere end to pH-enheder fra den herskende pH-værdi. Figur 3.8 viser at ovenstående regressionssammenhæng, passer godt for 2,4,5-trichlorphenol ($\text{pK}_a=6,94$), men ikke passer for et stof som pentachlorphenol ($\text{pK}_a=4,75$), da PCP ved pH fra 6 til 8,5 langt overvejende er på phenolat-form. Kaiser & Valdimanis (1982) og Miller & Faust (1973) kommer for pentachlorphenol, til helt analoge konklusioner.



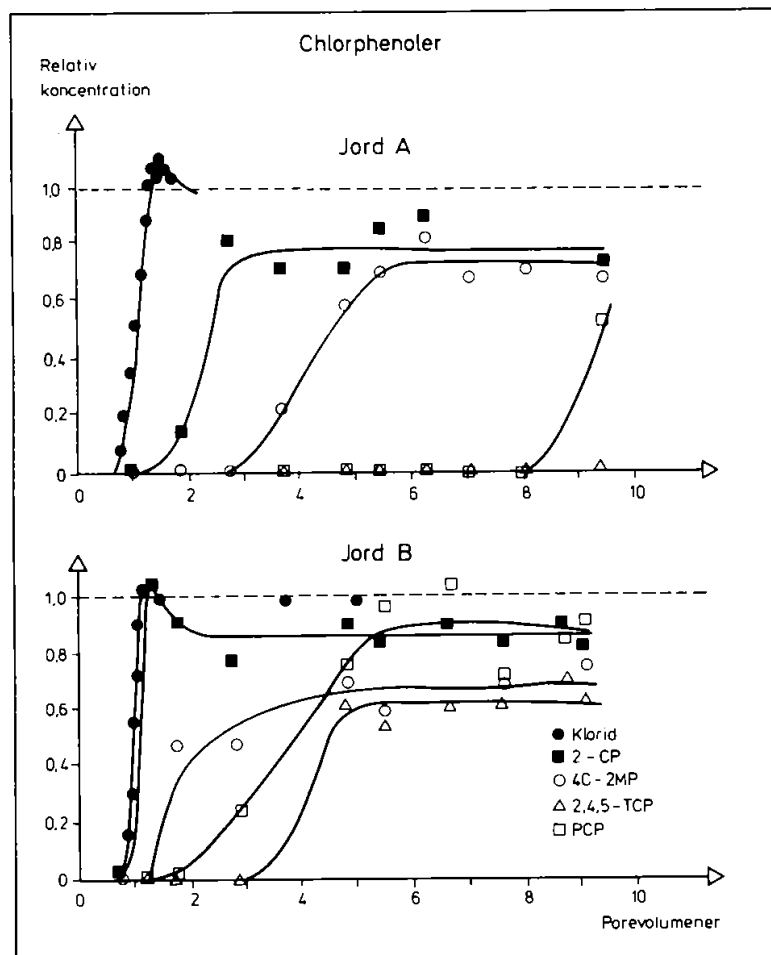
Figur 3.9 Oktanol/vand-fordelingskoefficienten for PCP som funktion af pH bestemt af Scharzenbach & Westall (1985) ved konstant ionstyrke ($I=0,2$ M NaCl) og Kaiser og Valdmanis (1982) ved varierende ionstyrke (især i den høje ende af pH).

Ionstyrkeforhold

Meget tyder på, at sorptionen af phenolat-ioner langt overvejende er en fordeling mellem den organiske og den vandige fase og at sorptionsprocessen er kraftigt influeret af ionstyrken i den vandige fase (Schwarzenbach & Westall, 1985, Schellenberg et al. 1984, Westall et al. 1985 og Kaiser & Valdmanis, 1982).

Figur 3.9 viser oktanol/vand-fordelingskoefficienter for pentachlorophenol ved forskellige pH-værdier. Figuren viser at fordelingen er nogenlunde uafhængig af pH ved pH-værdier mindre end 4, hvor den neutrale fraktion

dominerer. For pH fra 4 til 8 fås faldende fordelingskoefficienter med stigende pH. I dette område er phenolat-ionen den dominerende fraktion i den



Figur 3.10 Gennembrudskurver for chlorphenoler i lossepladsperskolat for to jorde (Kjeldsen, 1986).

vandige fase og den neutrale fraktion den dominerende i den organiske fase. I det høje pH-område ($\text{pH} > 8$) dominerer phenolation-fraktionen både i den vandige og den organiske fase og fordelingen er igen uafhængig af pH. I det høje pH-område er fordelingen derimod stærkt afhængig af ionstyrken. Schwarzenbach & Westall (1985) viser således, at der ved $\text{pH} 11.8$ er en lineær sammenhæng mellem fordelingskoefficienten og logaritmen til forholdet mellem kationkoncentrationen (i dette tilfælde Na^+) og phenolatkoncentrationen.

Udover de i det ovenstående beskrevne mere grundlæggende undersøgelser i simple rysteforsøg har flere lavet søjleforsøg (se afsnit 4.2) med phenoler (Seip et al. 1986, Goerlitz 1984, Kjeldsen 1986) samt undersøgelser i felten (Johnson et al. 1985).

Seip et al. (1986) udførte søjleforsøg med di-, tri, tetra samt pentachlorphenol. Forsøgene kan (ligesom forsøgene beskrevet af Goerlitz (1984) dog ikke sammenholdes med Schellenbergs estimationsformel eftersom pH-forholdene i søjlen ikke er målt. Kjeldsen (1986) finder at PCP har en højere mobilitet end en trichlorphenol, se figur 3.10, hvilket stort set kan forklares udfra Schellenbergs estimationsformel.

Johnson et al. (1985) undersøgte chlorphenoludbredelsen fra en kemisk losseplads i en alkalisk akvifer (pH = 10). De høje pH-værdier kombineret med et relativt lavt indhold af organisk stof i akvifer materialet ($f_{OC}=2,4\%$) betød at di- og trichlorphenoler ikke blev tilbageholdt. En signifikant tilbageholdelse af tetra- og pentachlorphenol observeredes ved pH=10, hvilket er i overensstemmelse med Schwarzenbach & Westall's resultater.

Sammenfatning

Sorptionen af organiske syrer er stort set kun undersøgt for en gruppe af organiske syrer, nemlig chlorphenolerne. Sorption af chlorphenoler kan estimeres fra følgende formel:

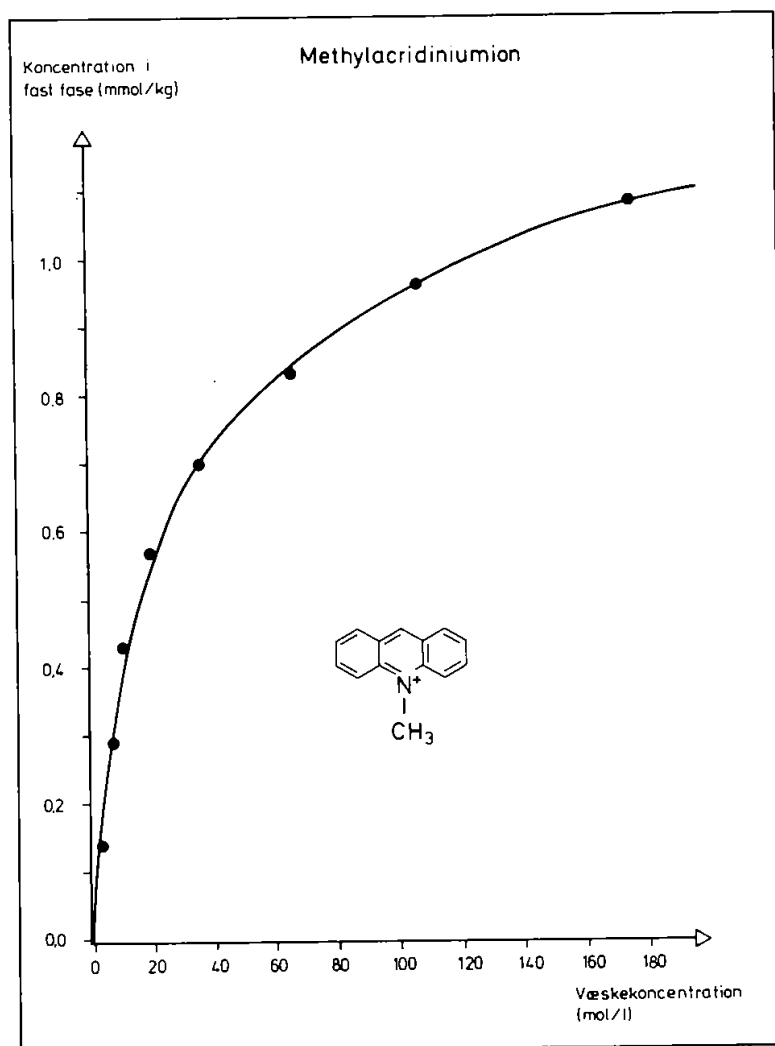
$$K_d = K_p \cdot 1 / (1 + K_a / [H]), \text{ hvor } K_p = f_{OC} \cdot 1,05 \cdot (K_{OW})^{0,82}$$

Formlen gælder for

$$pH - pK_a < 1$$

$$f_{OC} > 0,001$$

Udenfor det opgivne pH- område begynder mere komplekse forhold at spille ind (ionstyrkeforhold m.m.)



Figur 3.11 Sorption efter Langmuir-isothermen af methylacridiniumion på sediment (Karickhoff & Brown, 1978).

3.2.2 Organiske baser

Mange pesticider (som er organiske baser) har været genstand for sorptionsundersøgelser (Karickhoff 1984). Sorptionen følger i enkelte tilfælde Langmuir isothermen, men oftest har den empiriske Freundlich isotherm måtte tages i brug og det har oftest ikke været muligt at korrelere isothermparametrene med enkle fysisk-kemiske parametre. De undersøgelser af organiske baser, som er kendt i litteraturen, viser at sorptionen af organiske baser som regel er et yderst kompleks fænomen, der inddrager mange ofte samvirkende processer. Organiske baser vil ved relevante pH-værdier (som beskrevet i indledningen til afsnit 3.2) være delvis protonerede og dermed positivt

ladede. Positivt ladede ioner, kationer, kan indgå i ionbytningsprocesser, hvis betydning for den pågældende organiske base kan afhænge af jordens sammensætning (lerindhold, CEC-værdi, specifik overfladeareal o.lign.) samt væskens sammensætning (pH-værdi, ionstyrke, kationssammensætning m.m.). Samtidig kan den del af stoffet, som er neutralt indgå i almindelig fordeling mellem væskefasen og den organiske fase, hvor stoffets hydrophobicitet, samt jordens indhold af organisk stof spiller en afgørende rolle. I det følgende vises de vigtigste forsøgsresultater, der giver eksempler på betydningen af de nævnte parametre.

Ionsammensætning

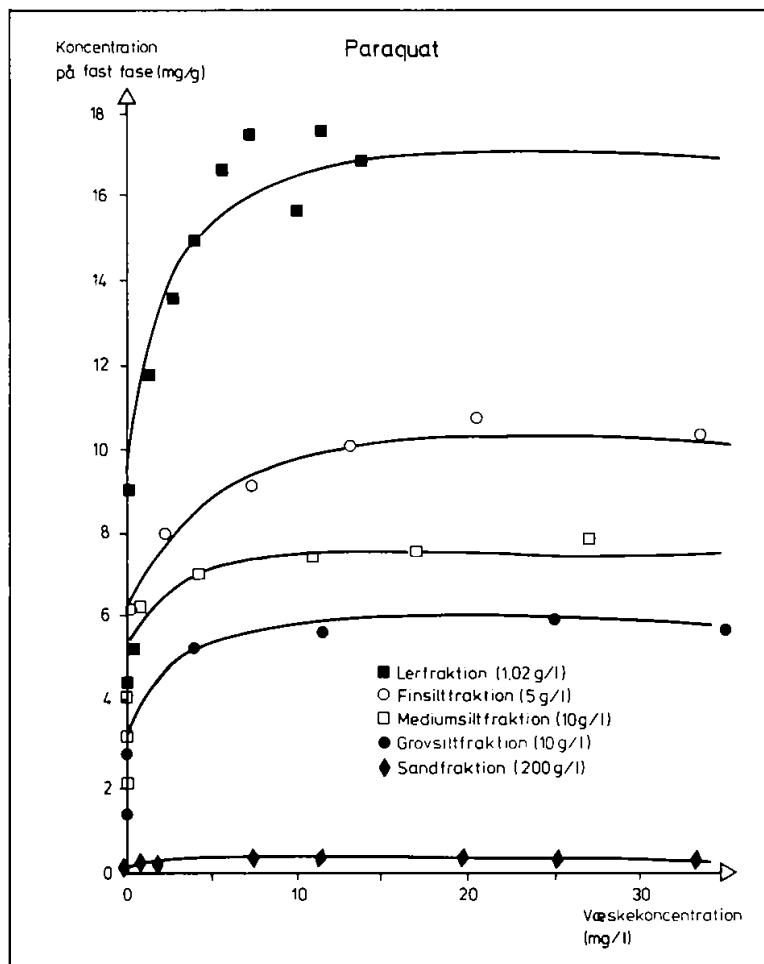
Brown & Combs (1985) undersøgte sorptionen af methylacridinium i et bredt koncentrationsinterval og fandt en Langmuirisotherm (se figur 3.11), hvilket indikerer at sorptionen alene er styret af ionbytning. Methylacridinium har dog også så høj en pK_a -værdi at stoffet ved naturlige pH-værdier er positivt ladet. Methylacridiniumionen indgik i konkurrence med andre kationer (især Ca^{++}). Sorptionens størrelse var således afhængig af koncentrationen af andre ioner i opløsning.

Zachara et al. (1986) fandt for quinolin ($pK_a=4,94$, $\log K_{ow}=2,03$) ligeledes en konkurrence mellem den positivt ladede quinolinfraktion og specielt Ca^{2+} . En ændring af calciumkoncentrationen fra 0,001 M til 0,1 M formindskede sorptionen med 60% ved pH-værdier tæt ved eller under pK_a -værdien. Denne konkurrenceeffekt var umiddelbart overraskende, da quinolinkoncentrationerne var så lave at kun 1% af kationbytningssevnen (CEC) var optaget af quinolin. Sorptionen af quinolin kunne bedst beskrives ved brug af selektivitetskonstanter, som benyttet for uorganisk ionbytning (Zachara et al. (1986), Ainsworth et al. (1987)).

Lerindhold

Karickhoff & Brown (1978) fandt for pesticidet paraquat at sorptionen var højst i de mindste kornfraktioner (se figur 3.12). Sorptionsisothermerne

simuleredes med Freundlich-isothermen. Man fandt en god korrelation mellem Freundlich-sorptionskonstanten, K , (se afsnit 2.1) og jordens CEC-værdi.



Figur 3.12 Sorption af paraquat på forskellige jordfraktioner (Karickhoff & Brown, 1978).

Zierath et al. (1980) fandt for benzidin ($pK_{a1}=10,7$, $pK_{a2}=9,7$, $\log K_{ow}=1,66$) en god korrelation mellem sorptionen af den protonerede benzidin (ved at korrigere for sorption af neutral benzidin) og jordens specifikke overflade. Zachara et al. (1986) fandt derimod for quinolin en dårlig korrelation med lerindhold eller overfladeareal. I denne regression indgik jorde med pH-værdier fra 4,23 til 8,17. Ved kun at benytte jorde med $pH < 7$ fandets god

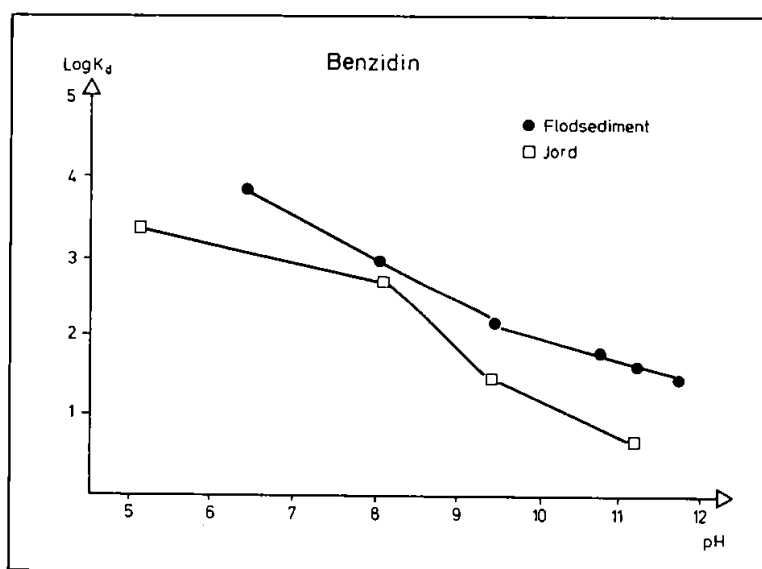
korrelation for Freundlich konstanten mod CEC og protoneringsgraden, Q (samtidig).

$$Q = \frac{[BH^+]}{[B+BH^+]} = \frac{1}{1+K_a/[H^+]}$$

Det var umiddelbart overraskende, at der fandtes så god korrelation med CEC-værdien, idet quinolinen kun optog under 1% af CEC.

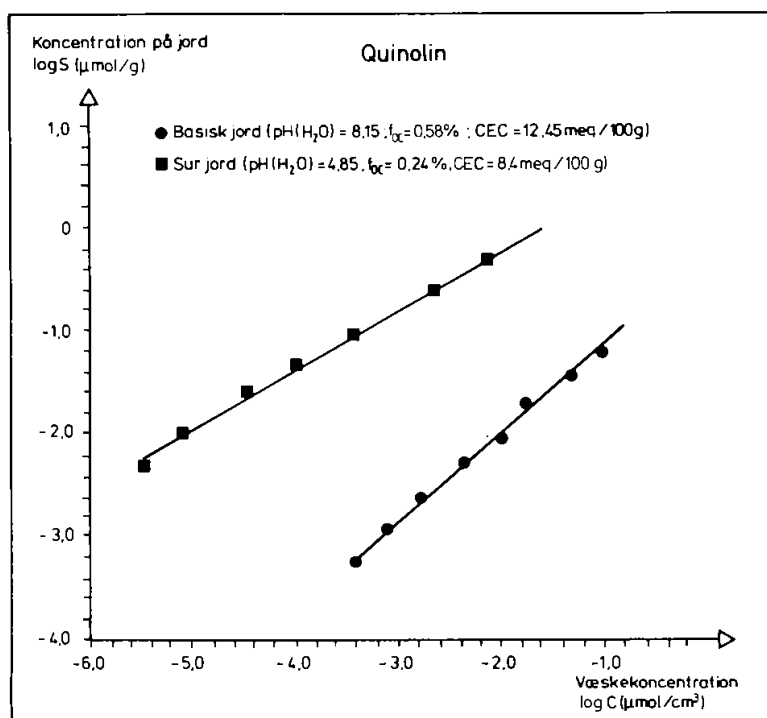
pH

Zierath et al. (1980) fandt for benzidin at sorptionen stort set var styret af pH-forholdene (for et pH-område under benzidins pK_a -værdi). Dette er vist på figur 3.13 for to jorde. Zachara et al. (1986) drog de samme konklusioner for quinolin. Figur 3.14 viser Freundlich isothermer (i log/log-afbildning) for en sur og en basisk jord. Figuren viser, at den sure jord (pH=4,85) har en betydelig højere sorption end den basiske jord (pH=8,15), dette til trods for at den basiske jord er mere finkornet og indeholder over dobbelt så meget organisk stof.



Figur 3.13 pH's betydning for sorption af benzidin på to jorde Zierath et al. 1980).

Zachara et al. (1986) finder derudover at ionbytning for stoffer med lave K_{OW} -værdier er den vigtigste sorptionsproces selv ved pH-værdier op til to



Figur 3.14 Quinolin sorption på en sur og en basisk jord. (Zachara et al. 1986).

pH-enheder over pK_a -værdien. Dette skyldes især at pH-forholdene ofte er betydelig mere sure tæt ved leroverfladen end målt i porevandet.

Oktanøl/vand-fordelingskoefficienten, K_{ow}

Dao et al. (1986) undersøgte sorptionen af en række aniliner (anilin, 3,5-dichloranilin, 2,3,4-trichloranilin, og 2,3,4,5-tetrachloranilin) på en siltet moræne. Forsøgene blev gennemført ved $\text{pH}=8,4$, hvor den overvejende stofmængde øjensynlig er på neutral form for de fem aniliner og viste god korrelation mellem målte fordelingskoefficienter og stoffenes oktanøl/vandfordelingskoefficient.

Rippen et al. (1982) finder i modsætning til Dao et al. (1986) ikke den samme gode korrelation til oktanol/vand-fordelingskoefficienten for 4-chloranilin. Hans forsøg er dog også gennemført ved varierende pH (pH= 3,88 -7,9), hvor 4-dichloranilin er ioniseret i udpræget grad ved det lave pH.

Means et al. (1982) fandt også gode korrelationer mellem fordelingskoefficient for jordens organiske fraktion, K_{OC} , og oktanol/vand-fordelingskoefficienten, K_{OW} , bestemt for to substituerede PAH-forbindelser (2-aminoantracen ($pK_a=3,6$ $\log K_{OW}=4,13$) og 6-aminochrysen ($pK_a=3,4$ $\log K_{OW}=4,98$) på 14 jorde.

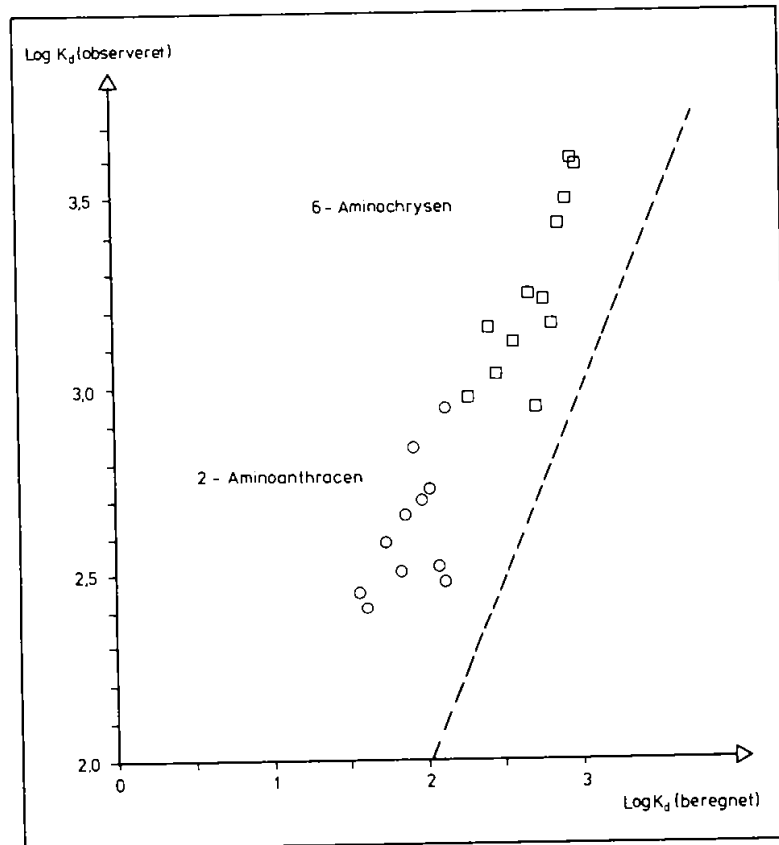
Karichhoff (1984) har dog tolket videre på Means et al. (1982)'s resultater og finder at sorptionen af de substituerede parter er større end forventeligt (udfra en generelt gældende regression) for alle jorde (se figur 3.15). Han forklarer dette med at der, udover fordelingen mellem organisk stof og vand, findes en ikke-hydrofob sorption som stort set er uafhængig af jordsammensætningen.

Jordens organiske stof, f_{OC}

Flere forfattere rapporterer om gode korrelationer mellem jordens sorption og jordens indhold af organisk stof (Banvert et al. 1982, Means et al. 1982, Rao et al. 1986). Den gode korrelation er dog som regel fundet for meget hydrophobe stoffer ($\log K_{OW} > 3$) eller hvor kun jorde med relativt høje pH-værdier er benyttet. Zachara et al. (1986) fandt således en dårlig korrelation for quinolin ($\log K_{OW}=2,03$).

Sammenfatning

Ovenstående gennemgang af sorptionen af organiske baser viser at fænomenet er yderst komplekst. Her skal det dog forsøges at give en vurdering af i hvilke tilfælde sorptionen kan estimeres.



Figur 3.15 Sammenhæng mellem forventelig K_d og målt K_d for to substituerede PAH'er (Karickhoff (1984)).

For:

$$f_{OC} > 0,01 \text{ og } \log K_{OW} > 2,5 \text{ og } pH > pK_a + 2$$

vil sorption i de fleste tilfælde være styret alene af fordelingen mellem organisk stof og vand, således at sorptionen kan estimeres som for neutrale stoffer på normal vis (se i øvrigt Appendix 2).

Uden for det ovennævnte område vil sorptionen være styret enten alene af ionbytning eller af kombineret ionbytning/fordeling. I disse tilfælde kan sorptionen på nuværende stadiet kun vurderes ud fra målinger.

3.3 SAMMENSETNING AF FAST ORGANISK STOF

Sorbentens sammensætning er gennem udvalgte parametre som f_{OC} , lerindhold, CEC sat i sammenhæng med sorptionskapaciteten (som beskrevet i de foregående afsnit). Som nævnt er jordens indhold af organisk stof (f_{OC}) en afgørende faktor for sorptionen af neutrale stoffer. Brugen af mange forskellige regressionssammenhænge viser dog at der observeres forskelle i det organiske stofs sorptionsevne. Man er derfor specielt interesseret i sorption af hydrophobe stoffer, i den seneste årrække begyndt at fokusere på sammensætningen af jordens organiske fraktion. Jordens organiske indhold består af humus. Den principielle opbygning af humusstoffer ses på figuren 3.16.

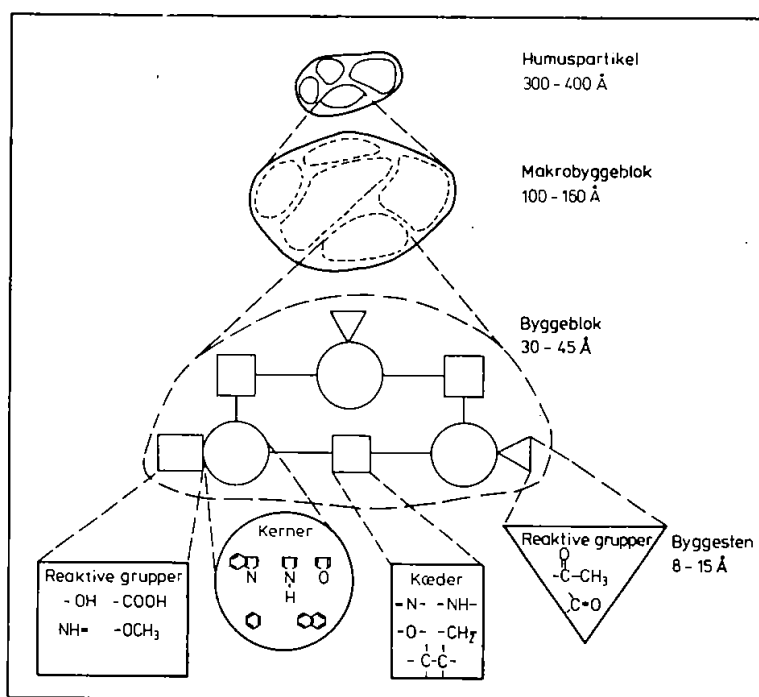


Fig. 3.16 Opbygning af humusstoffer (Troelsen & Nykvist, 1973).

Figuren viser at humusen indeholder ioniserbare funktionelle grupper ($-COOH$, $-OH$), der er påvirkelige af pH og redox-potentialet. Disse grupper bevirker, at polariteten kan ændres, og dermed stoffets egenskaber som sorbent.

Yderligere dannes humusstoffer med forskelligartet sammensætning ved nedbrydning i forskellige miljøer. Dette afspejler sig i en elementaranalyse eller en spektroskopisk analyse (Gauthier et al. 1987). Gauthier et al. (1987) undersøgte pyrens sorption til 14 forskellige humusmaterialer og kunne konkludere at jo større indhold af aromater i humusstoffet desto større sorption (svarende til at aromatiske forbindelser let opløses i andre aromatiske forbindelser).

Garbarini & Lion (1986) undersøgte sorptionen af trichlorethylen og toluen på syv forskellige ekstrakter af organisk stof (hidrørende fra jorde) samt kommercielt tilgængelige humusstoffer. Regressionsanalyser af deres resultater viste, at man opnåede den bedste korrelation, hvis man udover det organiske stofs kulstofindhold også benyttede iltindholdet. C/O-forholdet i sorbenten var således et bedre mål for sorptionskapaciteten end C alene.

Ovennævnte undersøgelser viser, at der findes parametre som sammen med kendte sammenhæng med sorbentens indhold af organisk kulstof, kan forbedre estimationen af sorptionsstørrelser udfra jordparametre. Der mangler dog stadig grundlæggende undersøgelser før nye veldokumenterede regressionssammenhænge kan afløse de kendte sammenhænge mellem K_d og f_{OC} (som beskrevet i Appendix 2).

Herudover findes der kun meget få undersøgelser af sorptionen til akvifermateriale (med $f_{OC} < 1$ o/oo) hvor det inorganiske indhold kunne gå hen og spille en afgørende rolle for sorptionen af neutrale stoffer. Mackay et al. (1986) viste dog, at indenfor et vertikalt profil på 2-4 meter i en akvifer med organisk stof indhold på 0,014%, varierede fordelingskoefficienten for bl.a. tetrachlorethylen med næsten en faktor 10 (se figur 3.27). Denne variation kunne ikke forklares med et tilsvarende variation i f_{OC} (ej heller i specifik overflade).

3.4 OPLØST ORGANISK STOF

Inden for de sidste år er flere begyndt at fokusere på hvilken effekt tilstedeværelsen af opløste organiske stoffer eller organiske stoffer i blanding med vand kan have på sorptionen.

3.4.1 Vandblandbare organiske opløsningsmidler

To forskergrupper har således studeret effekten af vandblandbare organiske stoffer (methanol og acetone) i meget høje koncentrationer (mellem 10 og 100% af væskefasen). Fu & Lethy (1986) og Nkedi-Kizza et al. (1985) studerede effekten på henholdsvis naphtalen, naphtol, quinolin, 3,5-dichloranilin og antracen, diuron, atrazin. Begge fandt en log-lineær sammenhæng mellem fraktionen af opløsningsmiddel og den relative sorptionskapacitet som vist på figur 3.17. Figuren viser således at fordelingskoefficienten, K_d , kan reduceres med en faktor 10-100, hvis der er 20-30% opløsningsmiddel opblandet. Dette er dog, set i et praktisk lys, meget høje koncentrationer, som kun kan forekomme inden for de første par meter fra forureningskilden (kemikalielosseplads, lækende kemikalietrymle osv.). Haves mere realistiske koncentrationer (<1%) er effekten meget begrænset.

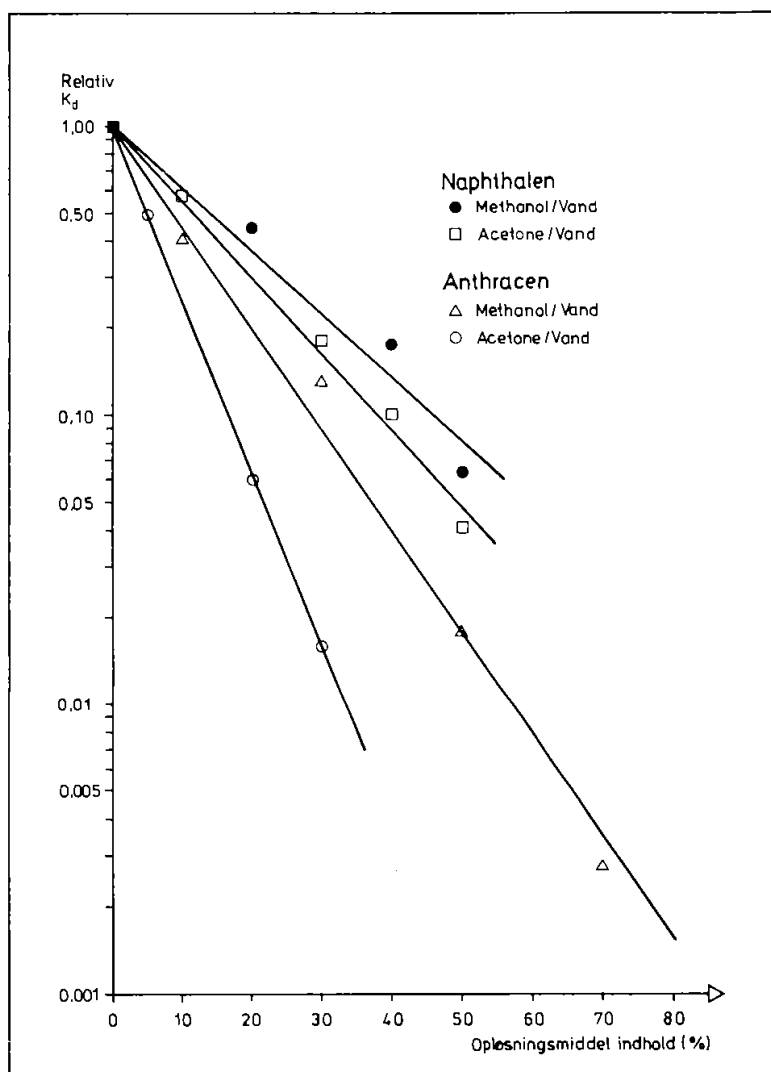
Munz & Roberts (1986) betragtede et lignende system, nemlig effekten af opblandet methanol og 2-propanol på chloroform, tetrachlorkulstof og hexachlorethan. Munz & Roberts (1986) arbejdede dog i et betydeligt bredere område nemlig fraktioner af opløsningsmiddel ned til 10^{-10} (svarende til 0,1 ppb). Disse resultater viser at for fraktioner af opløsningsmiddel op til 0,5 % (svarende til 5000 ppm) er der ingen effekt på de klorerede stoffers aktivitetskoefficient (og dermed på K_d). Fra ca. 1-10% (10.000-100.000 ppm) findes ligeledes en log/lineær sammenhæng hvor effekten er kraftigere jo mere hydrofob (større K_{ow}) det pågældende opløsningsmiddel og/eller klorerede stof er.

3.4.2 Andre opløste stoffer

Ward et al. (1986) angiver flere eksempler på at opløseligheden øges med flere størrelsesordner ved tilstedeværelse af humus stoffer i mere moderate koncentrationer (0,1-0,5% svarende til 1000-5000 ppm).

Enfield et al. (1986) har udviklet følgende teoretiske udtryk:

$$K_d = (K_{oc} f_{oc}) / (1 + C_f K_f)$$

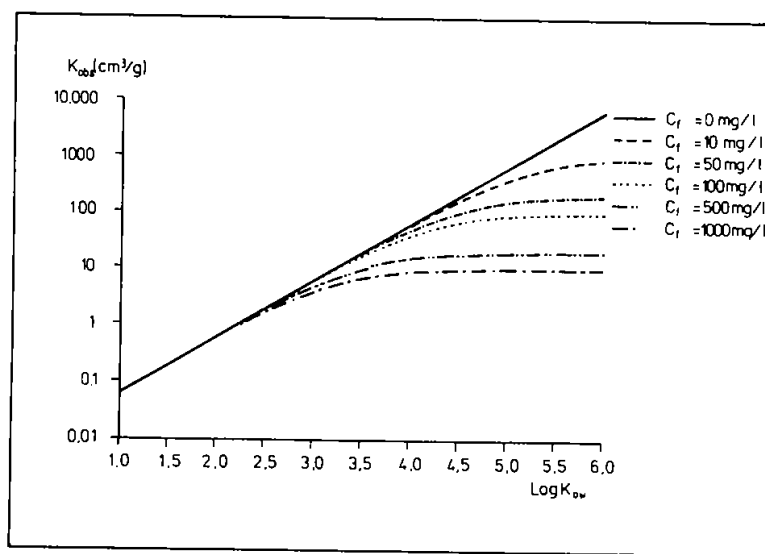


Figur 3.17 Sammenhæng mellem den relative sorptionskapacitet og fraktion af opløsningsmiddel (methanol og acetone) for naphthalen (Nhedi-Kizza et al. 1985 og anthracen (Fu & Luthy 1986).

hvor C_f er koncentrationen af det "transporterende" organiske stof (fx opløst humus) og K_f er fordelingskoefficienten for det pågældende stof mellem det "transporterende" stof og vand.

Formlen forudsætter at stoffractionen der er bundet til det "transporterende" stof bevæger sig med samme hastighed i akviferen/jorden, som den opløste fraktion. Figur 3.18 viser effekten af et opløst "transporterende"

stof C_f med samme sorptionsaffinitet over for det betragtede stof som det faste organiske stof ($K_{oc}=K_f$) Figuren viser, at for koncentrationer af det "transporterende" stof helt nede omkring 50 mg/l ses effekten for hydrophobe stoffer med $\log K_{ow} > 4$.

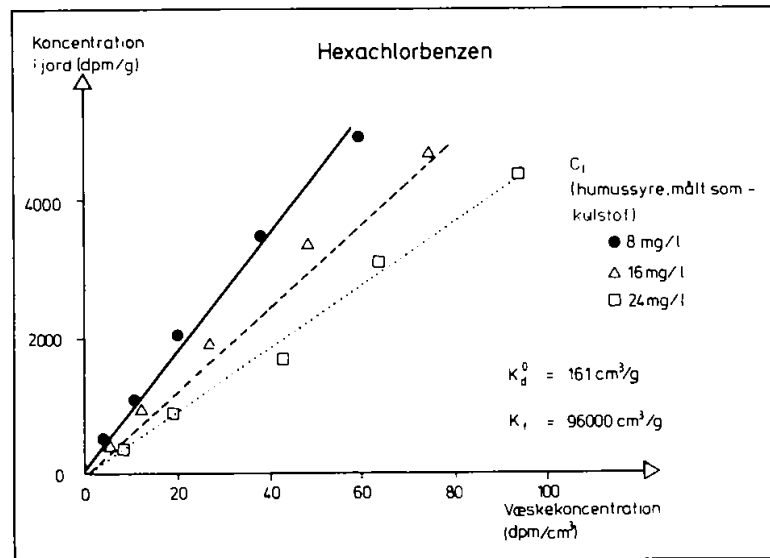


Figur 3.18 Afbildning af Enfield et al. (1986)'s formel for fastholdt $f_{oc}=0,01$ (og forudsættende $K_{oc}=K_f$).

Både Geswend & Wu (1985) og Enfield et al. (1986) efterviste ovenstående formel eksperimentelt. Figur 3.19 viser således sorptionsisothermer (for hexachlorbenzen ($\log K_{ow} > 4$)) ved tre koncentrationer af "transporterende" stof (her, humussyre).

Chiou et al. (1987) undersøgte forskelle i K_f for naturligt indhold af organiske stof i flodvandprøver samt for kommercielt tilgængelige humussyrer og fandt at fordelingskoefficienterne for stærkt hydrophobe stoffer (pesticidet DDT samt to PCB'er) var 4-20 gange større for de kommercielle humussyre sammenlignet med det naturlige organiske stof.

West (1984) fandt ved forsøg en lignende sammenhæng (dog empirisk)



Figur 3.19 Effekten af opløst humussyre på sorptionen af hexachlorbenzen (Enfield et al. 1986).

$$K_d = \frac{K_{oc} \cdot f_{oc}}{1 + 1,97 \cdot 10^{-3} \cdot S_f^{-0,923} \cdot C_f}$$

hvor

S_f er opløseligheden af det "transporterende" stof

og

C_f er koncentrationen (i mg/l) af det "transporterende" stof.

Tilstedeværelsen af anden opløst organisk stof (i højere koncentration end det stof der betragtes) kan således i mange tilfælde betyde at sorptionen bliver reduceret med deraf følgende hurtigere transporthastighed.

3.5 KONKURRENCE

I foregående afsnit betragtedes et system, hvor der var et stof tilstede opløst i vandet i betydelig højere koncentration end det stof, hvis transport man betragtede. Nogle har dog også betragtet effekten af at flere

hydrophobe stoffer var tilstede samtidig, altså en konkurrence-effekt overfor det faste organiske kulstof.

Karickhoff (1979) fastslår, at stofferne, i blanding sorberer individuelt. Hans forsøg er udført på jordprøver med et organisk kulstof indhold på ca. 1% og en sedimentkoncentration på 20 g/l (hvilket vil svare til et f_{OC} -indhold på 0,013 % i et flowsystem) ved koncentration af de tilsatte stoffer i størrelsesordenen 2 ppm. Hans konklusion er, at ved en koncentration mindre end 10^{-5} M er konkurrence uden betydning. Dette kan dog ikke umiddelbart ekstrapoleres til et flowsystem.

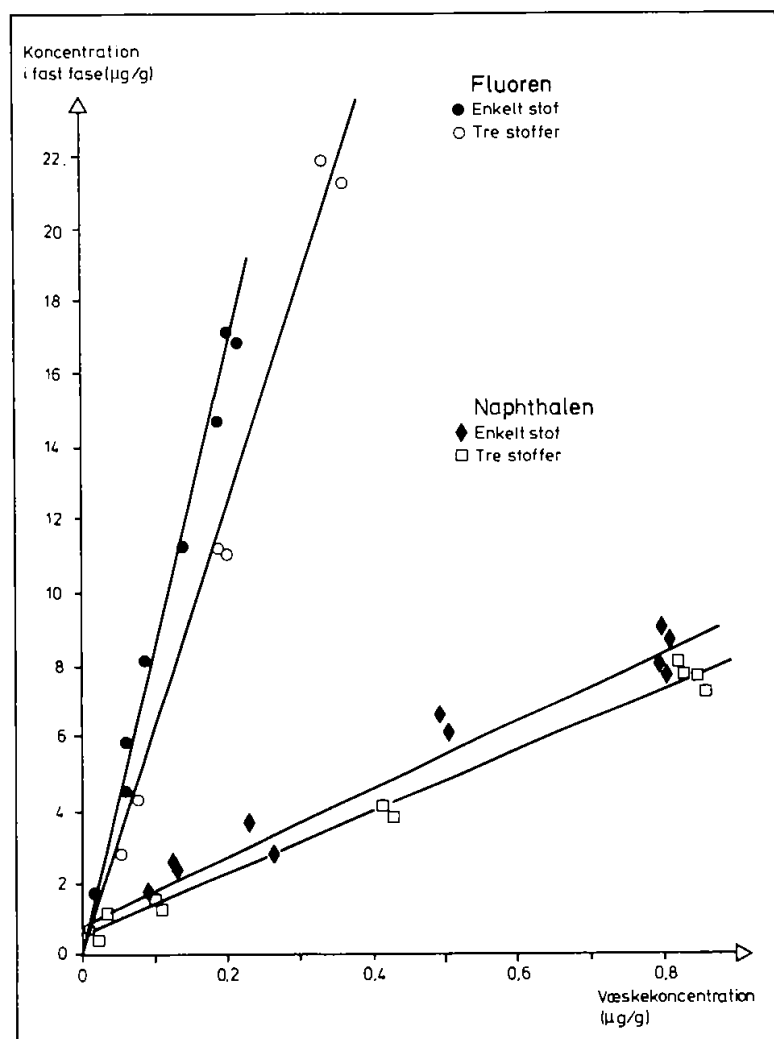
Chiou et al. (1983) fandt ingen konkurrence-effekt for sorption af benzen og di- og tri-chlorbenzener. Undersøgelsen omfattede en jord med et relativt højt organisk stofindhold ($f_{OC}=1,8\%$). Forsøgene er dog gennemført for relativt høje ligevægtskoncentrationer (op til 80 ppm).

Ved forsøg med jordprøver med OC på 1,8% og koncentration af stofferne på ca. 5×10^{-6} M fandt Abdul & Gibson (1986a) en mindsket sorption ved tilstedeværelsen af andre stoffer. Forsøgets resultater vises på Figur 3.20.

Der opnåedes således K_d -værdier 10-30% lavere når andre stoffer var tilstede.

Zachara et al. (1987) har undersøgt konkurrenceeffekten for tre organiske baser (pyridin, quinolin og acridin) for to akvifermaterialer med lavt indhold af organisk stof (0,24% og 0,58%) med to forskellige ligevægt pH-værdier (pH 4,85 og 8,15). Undersøgelsen viste, at for den sure jord, hvor den protonerede fraktion dominerede - se afsnit 3,2) sås en konkurrence (lavere sorption når to stoffer var tilstede samtidig). Denne effekt sås ikke i den basiske jord (hvor den neutrale fraktion dominerede).

Konkurrence mellem flere tilstedeværende stoffer kan således være af betydning for jorde og specielt akvifermaterialer med lavt indhold af organisk stof. Forholdet er dog kun belyst i få tilfælde.

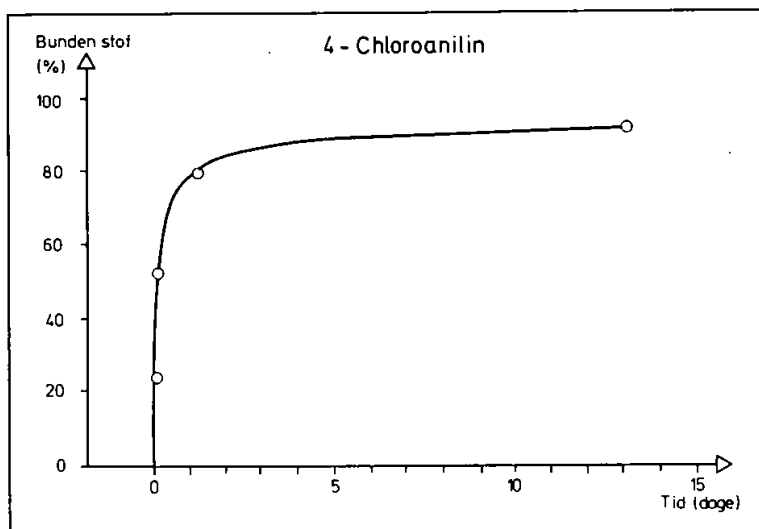


Figur 3.20 Batchforsøg med et hhv. tre stoffer i konkurrence. De tre stoffer er Naftalen, Flouren og Pyren (Abdul & Gibson 1986a).

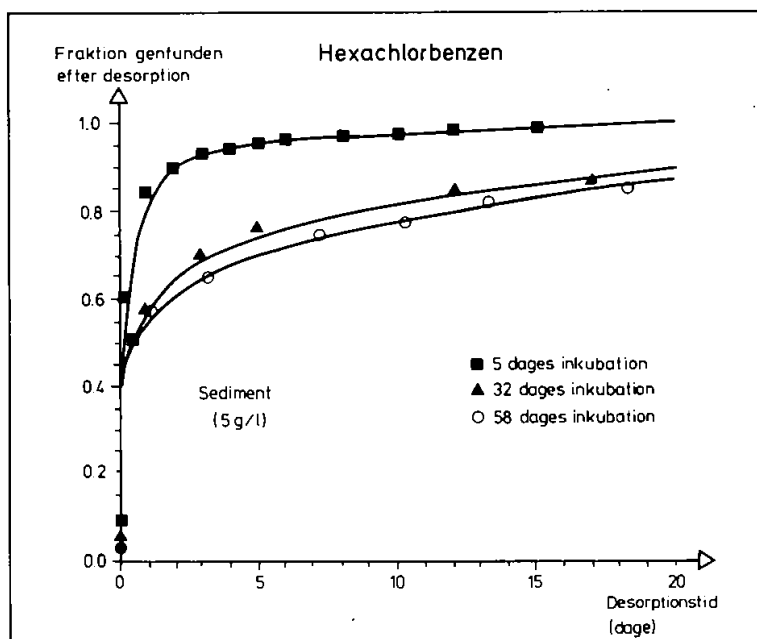
3.6 KINETIK I SORPTIONSPROCESSEN

Mange af de undersøgelser, der har været omtalt i de foregående afsnit, har taget udgangspunkt i at der øjeblikkeligt indtræder ligevægt mellem stof i væskefasen og stof sorberet på jorden.

Tidsstudier af koncentration i vandfasen vil ofte føre til resultater som vist på Figur 3.21.

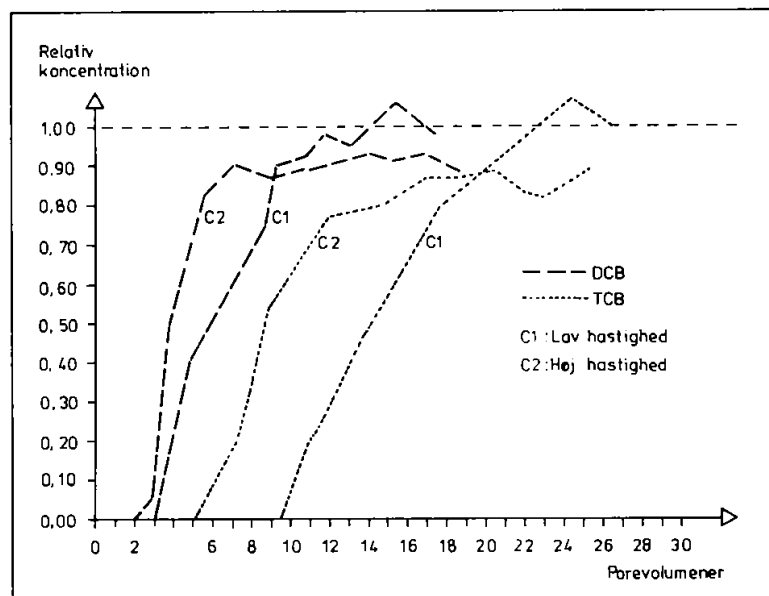


Figur 3.21 Kinetikforsøg med batchteknik for 4-chloranilin (Hsu & Batha 1973).



Figur 3.22 Udvaskningseksperiment med hexachlorbenzen efter forskellige kontakt-tider (Karickhoff, 1984).

Disse forsøg indikerer at stofferne først bindes på overfladen og derefter diffunderer ind i aggregaterne. Dette ses af figur 3.22 som viser at desorptionen går langsommere desto længere sorptionen har forløbet. Dette understøttes yderligere af forsøg udført af Gschwend & Wu (1986), der fandt



Figur 3.23 Gennembrudskurver for chlorbenzener opnået fra søjleforsøg gennemført ved to forskellige hastigheder (Schwarzenbach & Westall 1981)

en sammenhæng mellem tiden til ligevægt og aggregatstørrelsen. Deres matematiske formulering er beskrevet i Appendix 1.

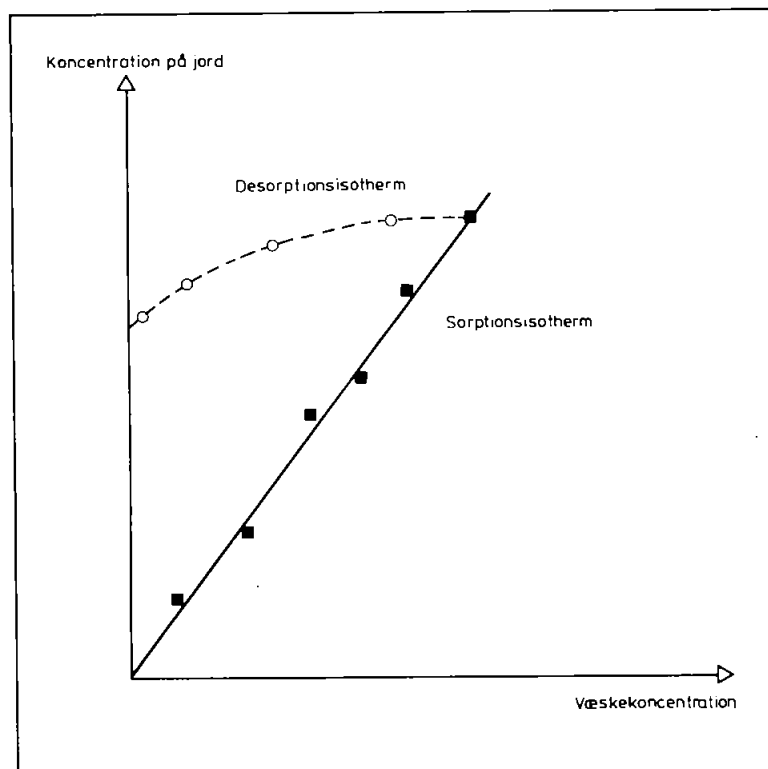
Batchforsøg udført af forskellige forfattere (Karickhoff et al. 1979, Karickhoff & Brown 1978, Urano & Murenten 1985, Garbarini & Lion 1985, m.fl.) viser at der i batchforsøg normalt rystes i 24 timer for at opnå ligevægt. Forsøg udført af Gschwend & Wu (1986) med forskellige chlorbenzener, viser imidlertid at endelig ligevægt først optræder efter omkring 10^4 minutter eller 7 dage.

Effekten af at sorptionsprocessen ikke er momentant, er også belyst ved søjleforsøg. Schwarzenbach & Westall (1981) gennemførte søjleforsøg med chlorbenzener ved to forskellige hastigheder (henholdsvis 1 m/dag og 10 m/dag), som vist på Figur 3.23. Figuren viser, at der opnås en tidsforskydning af gennembrudet ved den høje hastighed sammenlignet med ved den lave. Dette er i modstrid med den ofte benyttede første-ordens kinetiske model:

3.7 DESORPTION

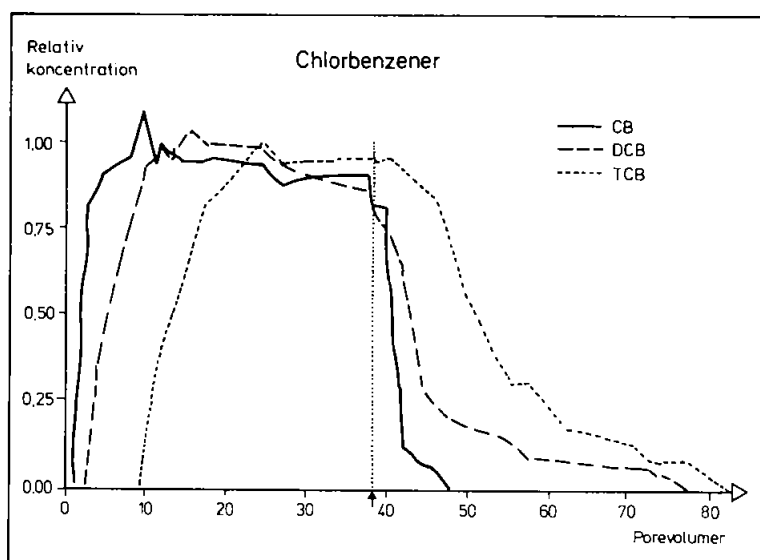
Desorptionshastighed og ligevægtsforhold vil som vist i kinetikafsnittet (3.6) være afhængig af den forudgående sorption, et fænomen som også Di Toro & Horzempa (1982) finder. Deres forsøg viser, at PCB er mindre tilbøjelig til at desorbere ved en forudgående lang kontaktid mellem stof og ved jord. Deres forsøg viser desuden, at der fandtes en let sorberet (og dermed reversibel) PCB-fraktion samt en mere stærkt bundet fraktion.

Desorption vil ofte forløbe som skitseret på figur 3.25, når der er tale om irreversibilitet (Di Toro & Horzempa, 1982, Wahid & Sethunathan, 1978 m. fl.). Dette indikerer en kraftig binding af stoffet til jordfasen og ikke blot en fasefordeling. I tabel 3.2 herunder angives resultatet af forskellige undersøgelser.



Figur 3.25 Eksempel på desorptionsisotherm for delvis irreversibel sorption.

Nogle finder som vist i tabel 3.2 tilfælde, hvor sorptionen er reversibel. Schwarzenbach & Westall (1981) (som vist på figur 3.26), fandt således i søjleforsøg med chlorbenzener reversible forhold. Figuren viser, at ved efterfølgende gennemstrømning af rent vand fås desorptionskurver, som stort set er symmetriske med de oprindelige gennembrudskurver.



Figur 3.26 Eksempel på reversibel sorption for chlorbenzener. Indløbskoncentration blev momentant nedsat til nul ved den lodret stiplede linje. (Schwarzenbach & Westall 1981).

En tilbundsgående forståelse af, hvorfor man i visse tilfælde ser irreversibel sorption samt i hvilke tilfælde det opstår, haves ikke på nuværende tidspunkt.

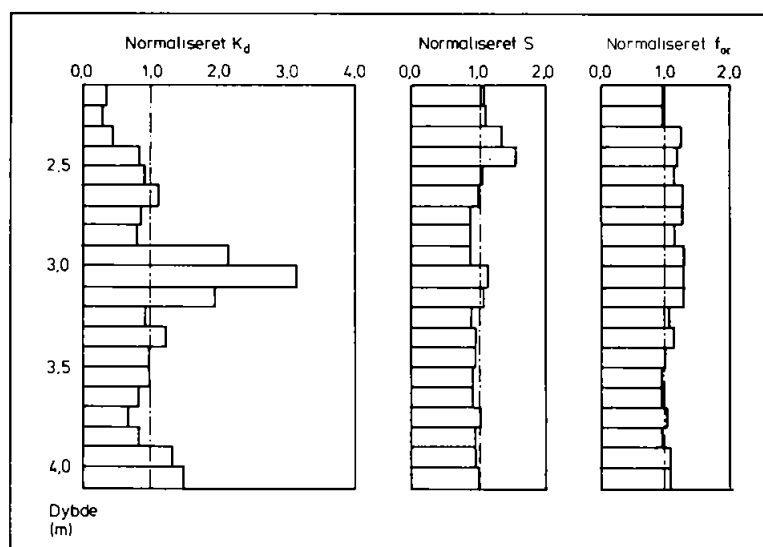
Tabel 3.2 Oversigt over observerede desorptionsforhold i en række forsøg.

Stof	Desorption		Reference
	(R = reversibel		
	I = delvis irreversibel)		
Aminer	I	Graveel et al. (1985)	
Fluoren	I	Abdul & Gibson (1986b)	
Parathion	I	Wahid & Sethunathan (1978)	
PCB (HCB)	I	Ditoro & Horzempa (1982)	
DDT	I	Sharom et al. (1980)	
Carbofuran	R	Sharom et al. (1980)	
Pyren	R	Karickhoff et al. (1979)	
Methoxyclor	R	Karickhoff et al. (1979)	
Chlorbenzener	R	Schwarzenbach & Westall (1981)	

3.8 RUMLIG VARIATION

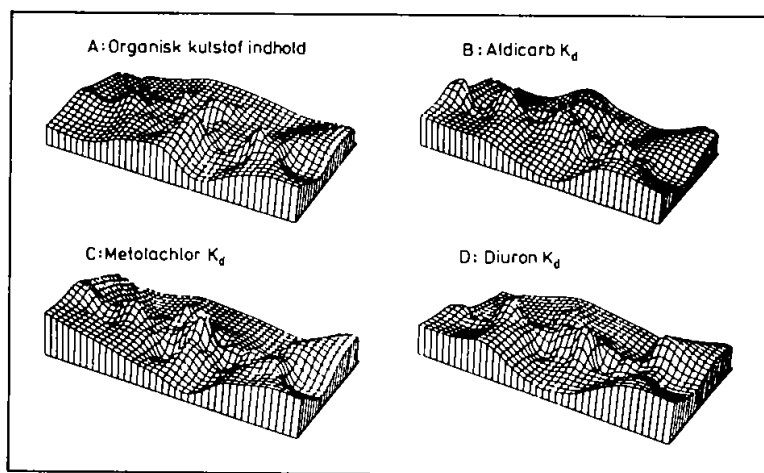
Der er kun foretaget få undersøgelser af variationen af de betydende jordparametre i felten. Resultaterne fra Rao et al. 1986, Elabd et al. 1986 og Mackay et al. 1986 viser at både i horisontal og vertikalt plan kan K_d variere med op til en faktor 3 indenfor et ganske lille område. Figur 3.27 viser resultatet af et sorptionsforsøg udført på en borekerne ned til 4 m dybde.

Figuren viser at fordelingskoefficienten varierede betydelig mere end indholdet af organisk stof i akvifermaterialet eller den specifikke overflade gjorde. Fordelingskoefficienten for tetrachlorethylen varierede således med næsten en størrelsesorden. Den samme variation i akviferen, set horisontalt, observeredes derimod ikke.



Figur 3.27 Variation af fordelingskoefficienter og fraktionen af organisk stof som funktion af dybden i akviferen (Mackay et al., 1986a). S er den specifikke overflade.

Rao et al. 1986 undersøgte et 4,5 ha stort område og udtog prøver i 2 dybder. De fandt at OC-indholdet kunne beskrives med en normalfordeling med variationskoefficienten, $CV = 0,2$. Resultatet af deres forsøg gengives på Fig. 3.14.



Figur 3.28 Variationen af udvalgte parametre som funktion af stedet over et 4,5 ha stort område (Rao et al. 1986).

Elabd et al. (1986) undersøgte på et 0,6 ha stort område sorptionen af pesticidet naproamid. Undersøgelsen viste en variation af fordelingskoefficienten på ca. 30% (bestemt udfra 36 prøver), hvilket ikke umiddelbart virker så voldsomt. Der fandtes dog ingen korrelation mellem prøver taget helt tæt på hinanden. Wood et al. (1987) fandt derimod, at der var nogen korrelation for fordelingskoefficienten mellem tæt udtagne prøver for et 4 ha stort område (135 prøver). Resultaterne blev i øvrigt analyseret ved hjælp af "kriging-teknik", en geostatistisk metode ofte benyttet for fysiske jordparametre.

4 KONKLUSION

Sorption af neutrale organiske stoffer kan som vist i rapporten estimeres med en rimelig nøjagtighed (indenfor ca. en faktor 2) med kendskab til jordens indhold af organisk stof og stoffets oktanol/vand-fordelingskoefficient. Metoden er vist med visse forbehold at kunne benyttes for organiske syrer (chlorphenoler) ved samtidig at indregne pH-forhold samt phenolens syrekonstant.

Sorptionen af organiske baser er ofte yderst kompleks og er på nuværende stadiet ikke kendt til bunds. En sorptionsestimation er kun mulig under visse forhold.

Der er flere andre punkter der i dag er ukendte eller delvis ukendte. Der mangler således stadig en stringent fysisk forklaring af sorptionsfænomenet for upolære stoffer. Sorptionsprocessen for disse stoffer styres stort set af jordens indhold af organisk stof. Der hersker uenighed om den nederste grænse for denne antagelse. Schwarzenbach & Westall (1985) angiver en nedre grænse på 0,1% OC, Abdul & Gibson (1986b) finder derimod en korrelation ned til 0,02% og ved en oxideret jordprøve kunne ingen sorption måles. Antallet af forsøg med jordprøver indeholder de lave mængder af organisk kulstof er imidlertid begrænset, hvorfor det må tilrådes med yderligere forsøg før en endelig konklusion drages.

Ligeledes er der en vis tvivl om der er konkurrence mellem stofferne ved sorption fra en stoffblanding. Denne effekt, hvis den har reel betydning vil den formentlig kunne være størst på jorde med lavt OC-indhold pga en mindre total kapacitet. Det synes også fastslået at tilstedeværelsen af opløst organisk stof øger transporthastigheden. Effekten ses især for opløst naturligt organisk stof (humusligende stof). Tilstedeværelsen af vandblandbare opløsningsmidler (som methanol og acetone) har ingen effekt under praktiske forhold. Denne effekt øges med stoffernes hydrophobicitet. Effekten af opløst organisk stof er dog ikke undersøgt til bunds.

5 REFERENCER

- Abdul, A.S. & Gibson, T.L. (1986a): Equilibrium Batch Experiments with Six Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Two Aquifer Aquifer Materials. Hazardous Waste & Hazardous Materials, 3, (2), pp. 125-137.
- Abdul, A.S. & Gibson, T.L. (1986b): The Effect of Organic Carbon on the Adsorption of Fluorene by Aquifer Materials. Hazardous Waste & Hazardous Materials, 3, 429-440.
- Ainsworth, C.C.; Zachara, J.M. & Schmidt, R.L. (1987): Quinoline Sorption on Na-Montmorillonite: Contributions of the Protonated and Neutral Species. Clay and Clay Minerals, 35, (2), pp. 121-128.
- Atkins, P.W. (1978): Physical Chemistry. Oxford University Press., Oxford.
- Banwart, W.L.; Hassett, J.J.; Wood, S.G. & Means, J.C. (1982): Sorption of Nitrogen-Heterocyclic Compounds by Soils and Sediments. Soil Science, 133, pp. 42-47.
- Briggs, G.G. (1981a): Theoretical and Experimental Relationships between Soil Adsorption, Octanol/Water Partition Coefficients, Water Solubilities, Bioconcentration Factors, and the Parachor. J. Agric. Food Chem., 29, pp. 1050-1059.
- Briggs, G.G. (1981b): Adsorption of Pesticides by some Australian Soils. Aust. J. Soil Res., 19, pp. 61-68.
- Brown, B.D. & Rolston, D.E. (1980): Transport and Transformation of Metyl Bromide in Soils. Soil Science, 130, (2), pp. 68-75.
- Brown, D.S. & Flag, E.W. (1981): Empirical Prediction of Organic Pollution Sorption in Natural Sediments. J. Environ. Qual., 10, pp. 382-386.
- Brown, D.S. & Combs, G. (1985): A Modified Langmuir Equation for Predicting Sorption of Methylacidinium Ion in Soils and Sediments. J. Environ. Qual., 14, 195-199.
- Callagan, M.A.; Slimak, M.W.; Gabel, N.W.; May, I.P.; Fowler, C.; Freed, J.R.; Jennings, P.; Durfee, R.L.; Whitmore, F.C.; Maestri, B.; Mabey, W.R.; Holt, B.R.; Gould, C. (1979): Water-related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants. Vol. I and II. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., USA. (EPA-440/4-79-029a and EPA-440/4-79-029b).
- Chiou, C.T.; Freed, V.H.; Schmedding, D.W. & Kohnert, R.L. (1977): Partition Coefficient and Bioaccumulation of Selected Organic Chemicals. Environ. Sci. Technol., 11, pp. 475-478.
- Chiou, C.T.; Peters, L.J. & Freed, V.J. (1979): A Phycical Concept of Soil-Water Equilibria for Non-Ionic Organic Compounds. Science, 206, pp. 831-832.

Chiou, C.T.; Porter, P.E. & Schmedding, D.W. (1983): Partition Equilibria of Nonionic Organic Compounds between Soil Organic Matter and Water. Environ. Sci. Technol., 17, pp. 227-231.

Chiou, C.T. & Shoup, T.D. (1985): Soil Sorption of Organic Vapors and Effects of Humidity on Sorptive Mechanism and Capacity. Environ. Sci. Technol., 19, pp. 1196-1200.

Chiou, C.T.; Kile, D.E.; Brinton, T.I.; Malcolm, R.L.; Leenheer, J.A. & MacCarthy, P. (1987): A Comparison of Water Solubility Enhancements of Organic Solutes by Aqualic Humic Materials and Commercial Humic Acids. Environ. Sci. Technol., 21, pp. 1231-1234.

Christensen, L.B.; Arvin, E. & Jensen, B. (1987): Olieprodukters opløselighed i grundvand. Rapport til Miljøstyrelsen. Laboratoriet for Teknisk Hygiejne, DTI, Lyngby.

Curran, C.M. & Tomson, M.B. (1983): Leaching of Trace Organics into Water from Five Common Plastics. Ground Water Monitoring Review, 3, pp. 68-71.

Curtis, G.P.; Roberts, P.V. & Reinhard, M. (1986): A Natural Gradient Experiment on Solute Transport in a Sand Aquifer. 4. Sorption of Organic Solutes and its Influence on Mobility. Water Resources Research, 22, pp. 2059-2067.

Dao, T.H.; Bouchard, D. ; Mattice, J. & Lavy, T.L. (1986): Soil Sorption of Aniline and Chloroanilines: Direct and Indirect Concentration Measurements of the Adsorbed Phase. Soil Science, 141, pp. 26-30.

Doucette, W.J. & Andren, A.W. (1987): Correlation of Octanol/Water Partition Coefficients and Total Molecular Surface Area for Highly Hydrophobic Aromatic Compounds. Environ. Sci. Technol., 21, pp. 821-824.

Elabd, H.; Jury, W.A. & Cliath, M.M. (1986): Spatial Variability of Pesticide Adsorption Parameters. Environ. Sci. Technol., 20, pp. 256-260.

Enfield, C.G.; Bengtsson, G. & Lindquist, R. (1986): Influence of Macromolecules on Chemical Transport. Department of Ecological Chemistry, University of Lund, Lund, Sweden. (Upubliceret).

Friesel, P.; Milde, G. & Steiner, B. (1984): Interactions of Halogenated Hydrocarbons with Soils. Fresenius Z. Anal. Chem., 319, pp. 160-164.

Fu, J.-K. & Luthy, R.G. (1986): Effect of Organic Solvent on Sorption of Aromatic Solutes onto Soils. J. Environ. Engng. (ASCE), 112, pp. 346-366.

Garbarini, D.R. & Lion, L.W. (1986): Influence of the Nature of Soil Organics on the Sorption of Toluene and Trichloroethylene. Environ. Sci. Technol., 20, pp. 1263-1269.

Gauthier, T.D.; Seitz, W.R. & Grant, C.L. (1987): Effects of Structural and Compositional Variations of Dissolved Humic Materials on Pyrene KOC Values. Environ. Sci. Technol., 21, pp. 243-248.

Gerstl, Z. & Mingelgrin, U. (1984): Sorption of Organic Substances by Soils and Sediments. J. Environ. Sci. Health, B19, (3), pp. 297-312.

- Gerstl, Z. & Helling, C.S. (1987): Evaluation of Molecular Connectivity as a Predictive Method for the Adsorption of Pesticides by Soils. J. Environ. Sci. Health, B22, (1), pp. 55-69.
- Goerlitz, D.F. (1984): A Column Technique for Determining Sorption of Organic Solutes on the Lithological Structure of Aquifers. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 32, pp. 37-44.
- Grant, C.L. & Seitz, W.R. (1982): The Potential of Fluorescence Polarization for Measuring Sorption Isotherms of Organics. Soil Science, 133, 5, pp. 289-294.
- Graveel, J.G.; Sommers, L.E. & Nelson, D.W. (1985): Sites of Benzidine, α -Naphthylamine and p-Toluidine Retention in Soils. Environmental Toxicology and Chemistry, 4, pp. 607-613.
- Hansch, C. & Leo, A. (1979): Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology. J. Wiley & Sons, New York, N.Y., USA.
- Hassett, J.J.; Banwart, W.L. & Griffin, R.A. (1983): Correlation of Compound Properties with Sorption Characteristics of Nonpolar Compounds by Soils and Sediments: Concepts and Limitations. In: Francis, C.W. & Auerbach, S.I. (eds.): Environment and Solid Wastes. Butterworths, Boston, USA. pp. 161-178.
- Howard, P.H.; Banerjee, S. & Robillard, K.H. (1985): Measurement of Water Solubilities, Octanol/Water Partition Coefficients and Vapor Pressures of Commercial Phthalate Esters. Environmental Toxicology and Chemistry, 4, pp. 653-661.
- Hsu, T.-S. & Bartha, R. (1973): Interaction of Pesticide-Derived Chloro-aniline Residues with Soil Organic Matter. Soil Science, 116, pp. 444-452.
- Hudson-Baruth, B.A. & Seitz, M.G. (1986): Adsorption of Select Phenol Derivatives by Dolomite. Environmental Pollution, (Series B), 11, pp. 15-28.
- Johnson, R.L.; Brillante, S.M.; Isabelle, L.M.; Houck, J.E. & Pankow, J.F. (1985): Migration of Chlorophenolic Compounds at the Chemical Waste Disposal Site at Alkali Lake, Oregon - 2. Contaminant Distributions, Transport, and Retardation. Ground Water, 23, pp. 652-666.
- Karickhoff, S.W. (1981): Semi-Empirical Estimation of Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments and Soil. Chemosphere, 10, pp. 833-846.
- Karickhoff, S.W. & Brown, D.S. (1978): Paraquat Sorption as a Function of Particle Size in Natural Sediments. J. Environ. Qual., 7, pp. 246-252.
- Karickhoff, S.W.; Brown, D.S. & Scott, T.A. (1979a): Organic Pollutant Sorption in Aquatic Systems. J. Hydr. Engng., 110, pp. 707-735.
- Karickhoff, S.W.; Brown, D.S. & Scott, T.A. (1979b): Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments. Water Res., 13, pp. 241-248.
- Katritzky, A.R. (1963): Physical Methods in Heterocyclic Compounds. Vol. I. Academic Press, London, UK.

Kenaga, E.E. & Goring, C.A.I. (1980): Relationship between Water Solubility, Soil Sorption, Octanol-Water Partitioning, and Concentration of Chemicals in Biota. In: Eaton, J.G.; Parrisch, P.R. & Hendricks, A.C. (Eds.): *Aquatic Toxicology*. ASTM Special Technical Publication No. STP 707, pp. 78-115.

Kjeldsen, P. (1986): Attenuation of Landfill Leachate in Soil and Aquifer Material. Ph.D. Thesis, Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby.

Kortüm, G.; Vogel, W. & Andrussov, K. (1960): Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solutions. Pure and Applied Chemistry, 1, pp. 187-536.

Larsen, T. (1987): Nedbrydning af anilin og 3,4-dichloranilin i jord. Eksamensprojekt udført ved Lab. f. Økologi og Miljølære, DTH, Lyngby.

Larsen, T.; Kjeldsen, P.; Christensen, T.H.; Skov, B. & Refstrup, M. (1988): Sorption of Specific Organics on Aquifer Materials of Low Organic Carbon Content. Paper for Second International TNO/EMFT Conference on Contaminated Soil, Hamburg, FRG, April 11-15.

Loch, J.P.G.; Kool, H.J.; Lagas, P. & Verheul, J.H.A.M. (1986): Removal and Retention of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in the Soils' Unsaturated Zone. In: Assink, J.W. & W.J. van den Brink (eds.): *Contaminated Soil*. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, NL, pp. 63-77.

Lyman, W.J.; Reehl, W.F. & Rosenblatt, D.H. (1982): Handbook of Chemical Estimation Methods, Environmental Behavior of Organic Compounds. McGraw-Hill Book Company, New York, N.Y., USA.

Mackay, D.; Bobra, A. & Shiu, W.Y. (1980): Relationships between Aqueous Solubility and Octanol-Water Partition Coefficients. Chemosphere, 9, pp. 701-711.

Mackay, D.M.; Ball, W.P. & Durant, M.G. (1986a): Variability of Aquifer Sorption in a Field Experiment on Groundwater Transport of Organic Solutes: Methods and Preliminary Results. Journal of Contaminant Hydrology, 1, pp. 119-132.

Mackay, D.M.; Freyberg, D.L.; Roberts, P.V. & Cherry, J.A. (1986b): A Natural Gradient Experiment on Solute Transport in a Sand Aquifer. 1. Approach and Overview of Plume Movement. Water Resources Research, 22, pp. 2017-2029.

Mackay, D. & Powers, B. (1987): Sorption of Hydrophobic Chemicals from Water: A Hypothesis for the Mechanism of the Particle Concentration Effect. Chemosphere, 16, pp. 745-757.

Means, J.C.; Wood, S.G.; Hassett, J.J. & Banwart, W.L. (1980): Sorption of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils. Environ. Sci. Technol., 14, pp. 1524-1528.

Means, J.C.; Wood, S.G.; Hassett, J.J. & Banwart, W.L. (1982): Sorption of Amino- and Carboxy-Substituted Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils. Environ. Sci. Technol., 16, pp. 93-98.

- Miljøstyrelsen, (1984):** Udvalgte kemiske stoffer. Udredning vedr. udvalgte kemiske stoffers miljø- og sundhedsmæssige effekter samt anvendelse og forekomst. København.
- Miller, R.W. & Faust, S.D. (1973):** Sorption from Aqueous Solution by Organo-Clay: III. The Effect of pH on Sorption of Various Phenols. Environmental Letters, 4, 3, pp. 211-223.
- Munz, C. & Roberts, P.V. (1986):** Effects of Solute Concentration and Cosolvents on the Aqueous Activity Coefficient of Halogenated Hydrocarbons. Environ. Sci. Technol., 20, pp. 830-836.
- Nkedi-Kizza, P.; Rao, P.S.C. & Hornsby, A.G. (1985):** Influence of Organic Cosolvents on Sorption of Hydrophobic Organic Chemicals by Soils. Environ. Sci. Technol., 19, pp. 975-979.
- O'Connor, D.J. & Connolly, J.P. (1980):** The Effect of Concentration of Adsorbing Solid on the Partition Coefficient. Water Research, 14, pp. 1517-1523.
- Parris, G.E. (1980):** Covalent Binding of Aromatic Amines to Humates. 1. Reactions with Carbonyls and Quinones. Environ. Sci. Technol., 14, pp. 1099-1106.
- Perrin, D.D. (1965):** Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solutions. Butterworths, London, UK.
- Perrin, D.D.; Dempsey, B. & Serjeant, E.P. (1981):** pKa Prediction for Organic Acids and Bases. Chapman & Hall, London, UK.
- Rao, P.S.C. & Davidson, J.M. (1980):** Estimation of Pesticide Retention and Transformation Parameters Required in Nonpoint Source Pollution Models. In: Overcash, M.R. & Davidson, J.M. (eds.): Environmental Impact of Nonpoint Source Pollution. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich., USA., pp. 23-67.
- Rao, P.S.C.; Edvardson, K.S.V.; Ou, L.-T.; Jessup, R.E.; Nkedi-Kizza, P. & Hornsby, A.G. (1986):** Spatial Variability of Pesticide Sorption and Degradation Parameters in Evaluation of Pesticides in Groundwater. ACS Symposium Series, 315, pp. 100-115.
- Reynolds, G.W. & Gillham, R.W. (1985):** Absorption of Halogenated Organic Compounds by Polymer Materials Commonly Used in Ground Water Monitors. In: Proceedings Second Canadian/American Conference on Hydrogeology. Hazardous Wastes in Ground Water: A Soluble Dilemma, Banff, Alberta, Canada, June 25-29. National Water Well Association, Dublin, Ohio, USA, pp. 125-132.
- Rippen, G.; Ilgenstein, M.; Klöpffer, W. & Porenski, H.-J. (1982):** Screening of the Adsorption Behavior of New Chemicals: Natural Soils and Model Adsorbents. Ecotoxicology and Environmental Safety, 6, pp. 236-245.
- Roberts, P.V.; Goltz, M.N. & Mackay, D.M. (1986):** A Natural Gradient Experiment on Solute Transport in a Sand Aquifer. 3. Retardation Estimates and Mass Balances for Organic Solutes. Water Resources Research, 22, pp. 2047-2058.

Rodgers, R.D. & McFarlane, J.C. (1981): Sorption of Carbon Tetrachloride, Ethylene Dibromide, and Trichloroethylene on Soil and Clay. Environmental Monitoring and Assessment, 1, pp. 155-162.

Roemelt, P.M. & Seitz, W.R. (1982): Fluorescence Polarization Studies of Perylene-Fulvic Acid Binding. Environ. Sci. Technol., 16, pp. 613-616.

Russel, D.J. & McDuffie, B. (1986): Chemodynamic Properties of Phthalate Esters: Partitioning and Soil Migration. Chemosphere, 15, pp. 1003-1021.

Sabljić, A. (1984): Predictions of the Nature and Strength of Soil Sorption of Organic Pollutants of Molecular Topology. J. Agric. Food Chem., 32, pp. 243-246.

Sabljić, A. (1987): On the Prediction of Soil Sorption Coefficients of Organic Pollutants from Molecular Structure: Application of Molecular Topology Model. Environ. Sci. Technol., 21, pp. 358-366.

Sarna, L.P.; Hodge, P.E. & Webster, G.R.B. (1984): Octanol-Water Partition Coefficients of Chlorinated Dioxins and Dibenzofurans by Reversed-Phase HPLC Using Several C₁₈ Columns. Chemosphere, 9, pp. 975-983.

Schellenberg, K.; Leuenberger, C. & Schwarzenbach, R.P. (1984): Sorption of Chlorinated Phenols by Natural Sediments and Aquifer Materials. Environ. Sci. Technol., 18, pp. 652-657.

Scherrer, R.A. & Howard, S.M. (1977): Use of Distribution Coefficients in Quantitative Structure-Activity Relationships. Journal of Medicinal Chemistry, 20, pp. 53-58.

Schwarzenbach, R.P. & Westall, J. (1981): Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface Water To Groundwater. Laboratory Sorption Studies. Environ. Sci. Technol., 15, pp. 1360-1367.

Schwarzenbach, R.P. & Westall, J. (1985): Sorption of Hydrophobic Trace Organic Compounds in Groundwater Systems. Wat. Sci. Tech., 17, (9), pp. 39-55.

Schwarzenbach, R.P.; Stierli, R.; Folsom, B.R. & Zeyer, J. (1988): Compound Properties for Assessing the Environmental Partitioning of Nitrophenols. Environ. Sci. Technol., 22, pp. 83-92.

Schwillé, F. (1981): Groundwater Pollution in Porous Media by Fluids Immiscible with Water. The Science of the Total Environment, 21, pp. 173-185.

Seip, H.M.; Alstad, J.; Carlberg, G.E.; Martinsen, K. & Skaane, R. (1986): Measurement of Mobility of Organic Compounds in Soils. The Science of the Total Environment, 50, pp. 87-101.

Sharom, M.S.; Miles, J.R.W.; Harris, C.R. & McEwen, F.L. (1980): Behaviour of 12 Insecticides in Soil and Aqueous Suspensions of Soil and Sediment. Water Research, 14, pp. 1095-1100.

Sykes, A.; McAllister, R.A. & Homolya, J.B. (1986): Sorption of Organics by Monitoring Well Construction Materials. Ground Water Monitoring Review, 6, (4), pp. 44-47.

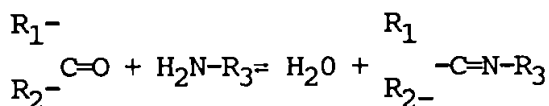
- Toro, D.M. Di (1985): A Particle Interaction Model of Reversible Organic Chemical Sorption. Chemosphere, 14, pp. 1503-1538.
- Toro, D.M. Di & Horzempa, L.M. (1982): Reversible and Resistant Components of PCB Adsorption-Desorption: Isotherms. Environ. Sci. Technol., 16, pp. 594-602.
- Troedsson, T. & Nykvist, N. (1973): Marklära och markvård. Almqvist & Wiksell Läromedel, Stockholm.
- Urano, K. & Muata, C. (1985): Adsorption of Principal Chlorinated Organic Compounds in Soil. Chemosphere, 14, pp. 293-299.
- Voice, T.C. & Weber, W.J. (1985): Sorbent Concentration Effects in Liquid Solid Partitioning. Environ. Sci. Technol., 19, pp. 789-796.
- Vowles, P.D. & Mantoura, R.F.C. (1987): Sediment-Water Partition Coefficients and HPLC Retention Factors of Aromatic Hydrocarbons. Chemosphere, 16, pp. 109-116.
- Wahid, P.A. & Sethunathan, N. (1978): Sorption-Desorption of Parathion in Soils. J. Agric. Food Chem., 26, pp. 101-105.
- Ward, C.H.; Tomson, M.B.; Bedient, P.B. & Lee, M.D. (1986): Transport and Fate Processes in the Subsurface. In: Loehr, R.C. & Malina, Jr., J.F. (eds.): Land Treatment, a Hazardous Waste Management Alternative. University of Texas at Austin, Texas, (Water Resources Symposium 13), pp. 19-39.
- West, C.C. (1984): Dissolved Organic Carbon Facilitated Transport of Neutral Organic Compounds in Subsurface Systems. Ph.D. Thesis, Rice University, USA.
- Westall, J.C.; Leuenberger, C. & Schwarzenbach, R.P. (1985): Influence of pH and Ionic Strength on the Aqueous-Nonaqueous Distribution of Chlorinated Phenols. Environ. Sci. Technol., 19, pp. 193-198.
- Wilson, J.T.; Enfield, C.G.; Dunlap, W.P. Cosby, R.L.; Foster, D.A. & Baskin, L.B. (1981): Transport and Fate of Selected Organic Pollutants in a Sandy Soil. J. Environ. Qual., 10, pp. 501-506.
- Wood, L.S.; Scott, H.D.; Marx, D.B. & Lavy, T.L. (1987): Variability in Sorption Coefficients of Metolachlor on a Captina Silt Loam. J. Environ. Qual., 16, pp. 251-256.
- Wu, S. & Gschwend, P.M. (1986): Sorption Kinetics of Hydrophobic Compounds to Natural Sediments and Soils. Environ. Sci. Tech., 20, pp. 717-725.
- Xie, T.M. & Dyrssen, D. (1984): Simultaneous Determination of Partition Coefficients and Acidity Constants of Chlorinated Phenols and Guaiacols by Gas Chromatography. Analytica Chimica Acta, 160, pp. 21-30.
- Zachara, J.M.; Ainsworth, C.C.; Felice, L.J. & Resch, C.T. (1986): Quinoline Sorption to Subsurface Materials: Role of pH and Retention of the Organic Cation. Environ. Sci. Technol., 20, pp. 620-627.
- Zachara, J.M.; Ainsworth, C.C.; Cowan, C.E. & Thomas, B.L. (1987): Sorption of Binary Mixtures of Aromatic Nitrogen Heterocyclic Compounds on Subsurface Materials. Environ. Sci. Technol., 21, pp. 397-402.

6. ORDLISTE

I det følgende gives en kort beskrivelse af en del af de i teksten benyttede ord. Kemiske stofnavne er ikke taget med- i dette tilfælde henvises til organiske kemibøger. I visse forklaringer benyttes ord der er forklaret andet steds i ordlisten. I disse tilfælde er ordene markeret med en stjerne. En del af ordforklaringerne er i øvrigt lånt, helt eller delvis fra Heise, P.B. (1986): Miljøordbog. Amtsrådsforeningen i Danmark.

Ord	Forklaring
Absorption:	Opsugning af et stof i et andet.
Adsorption:	Optagelse af et stof på overfladen af et andet.
Akvifermateriale:	Det materiale (f.eks sand) der danner grundvandsførende lag.
Alkalisk:	Basisk, modsat sur (pH fra 7 til 14)
Alifatisk:	Alifatiske forbindelser er organiske forbindelser, der indeholder kæder (evt. med forgreninger) af kulstofatomer.
Anion:	Negativ ladet ion.
Aromatisk:	Aromatiske forbindelser er organiske forbindelser, der indeholder en eller flere benzenringe hver indeholdende 6 kulstofatomer.
Batchforsøg:	Et forsøg der benytter sig af en lukket beholder, hvori de pågældende processer forløber.
Carbonylgruppe:	Gruppe i organisk stof der indeholder kulstof dobbeltbundet til ilt
CEC:	Kationbytningssevne (kommer af engelsk cation exchange capacity). En (især) jords evne til adsorbere* ioner* til fordel for andre der desorberer*.
Desorption:	Det modsatte af sorption*, dvs. afgivelse af stof bundet til et andet stof.
Fugacitet:	Et stofs evne til at fordampe.

Funktionel gruppe:	Et kemisk stof kan underinddeles i funktionelle grupper (f.eks. er en methylgruppe, $-\text{CH}_3$, en funktionel-gruppe.
Gibbs fri energi:	Gibbs fri energi er et udtryk for hvor meget energi i en kemisk reaktion der kan udnyttes som arbejde. Ifølge termodynamikkens love vil et system minimere den fri energi i størst mulig omfang.
Humus:	De vanskeligt omsættelige, mørke, organiske reststoffer, som findes i jordbunden og i vand efter at de lettest nedbrydelige dele er omsat til uorganiske forbindelser.
Hydrophob:	"Vandskræk". Et stof karakteriseres som hydrophob, hvis det har en ringe vandopløselighed.
Ion:	Et elektrisk ladet molekyle eller atom. Anioner er negativt ladet, kationer er positivt ladet.
Ionbytning:	Proces hvor ioner (især kationer) bliver optaget fra væsken og bundet til jordpartikler til fordel for andre ioner der afgives til væsken.
Ioniserbar:	Evne til at blive elektrisk ladet ved optagelser eller afgivelse af elektroner.
Isotherm:	Kurve der angiver koncentration af et stof på den faste fase (jorden) som funktion af koncentrationen i væskefasen.
Kationsbytningsevne:	En jords kapacitet for at binde positive ladede ioner (kationer) ved ionbytning*.
Kation:	Positiv ladet ion.
Kondensation:	En kondensation er en kemisk reaktion mellem organiske stoffer hvor simple molekyles frigives, eksempelvis

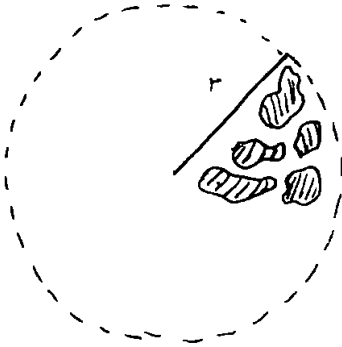


Konfigurationsformel:	Formel for et kemisk stof der viser den indbyrdes placering af stoffets atomer.
Phenolat:	Den negative ion af phenol (når phenolen fraspalter en brintion) og bliver negativ ladet).
Polaritet:	I en kemisk binding deler kernerne elektronskyen. Afhængig af de enkelte kerner's egenskaber kan skyen være forskudt. På denne måde opstår et felt. Dette felt kan være mere eller mindre kraftigt. Jo kraftigere felt desto mere polariseret.
Polær:	Molekyle med uens elektronfordeling, se polaritet*.
Protoneret:	Har optaget en proton (en positiv ladet brintion).
Refraktiv:	Et refraktivstof er et meget svært eller unedbrydeligt stof.
Reversibel:	En proces er reversibel hvis den kan forløbe (lige let) i begge retninger.
Selektivitetskonstant:	En størrelse der angiver en jords ionbytningspreference mellem to ioner (ionbytning).
Sorbent:	Det stof der sorberes af sorbaten*.
Sorbat:	Det medie der sorberer* et stof (sorbenten*) (f.eks jord).
Sorption:	Proces hvor et stof bliver optaget i/på en fast fase fra en væske- eller luft-fase.
Specifik organisk stof:	Betegnelse for at der tales om et bestemt organisk stof i modsætning til det generelle organiske stof der findes i f.eks perkolat (og som i praksis kun kan karakteriseres ved en samleparameter (TOC, BI5, COD).
Syrekonstant:	Størrelse der angiver ved hvilken pH-værdi der er lige meget syre og base tilstede for en given syre/ base-reaktion.
Søjleforsøg:	Et forsøg hvor en strømning i et fast medie (f.eks jord undersøges under kontrollerede strømningsforhold (strømning kun i én retning).

A1 - MODELOPSTILLINGER FOR SORPTIONSTEORIER

A1.1 DIFFUSIONSTEORI

Snitflade af aggregat



$S(r)$ betegner den sorberede
mængde/rumfang aggregat

$S'(r)$ betegner den internt adsorberede mængde

$C'(r)$ betegner den internt opløste mængde

Ved opstilling af diffusionsligningen fås

$$\frac{\partial S(r)}{\partial t} = D \cdot \epsilon \frac{\partial^2 C'(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C'(r)}{\partial r}$$

hvor D er diffusiviteten i porerne,
 ϵ er porøsiteten.

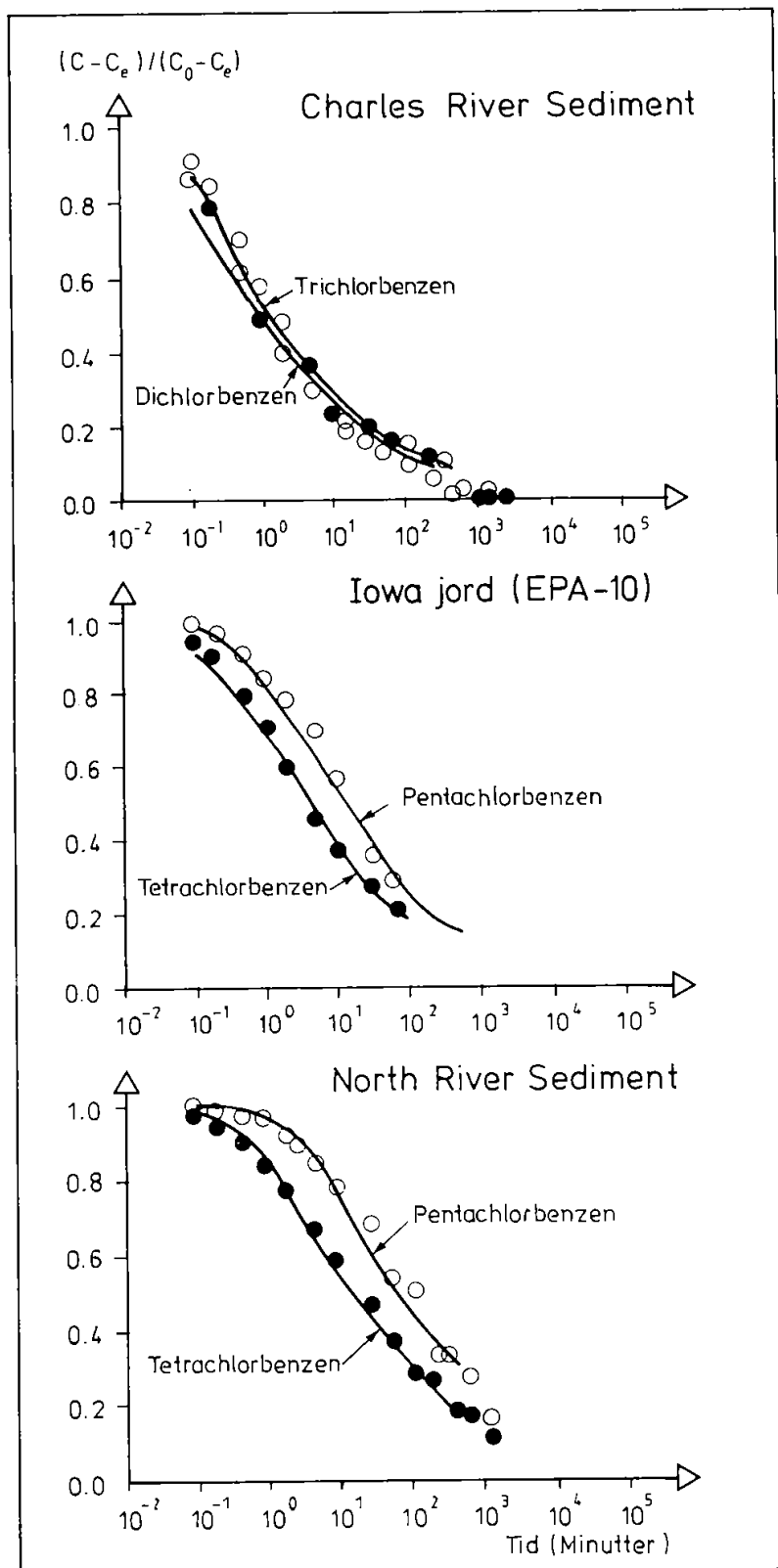
Hvis det antages, at der lokalt forekommer ligeveægt:

$$S'(r) = K_p C'(r) \text{ fås:}$$

$$\frac{\partial S(r)}{\partial t} = D \cdot \epsilon \frac{1}{(1-\epsilon) \cdot \rho \cdot K_p + \epsilon} \frac{\partial^2 S(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial S(r)}{\partial r}$$

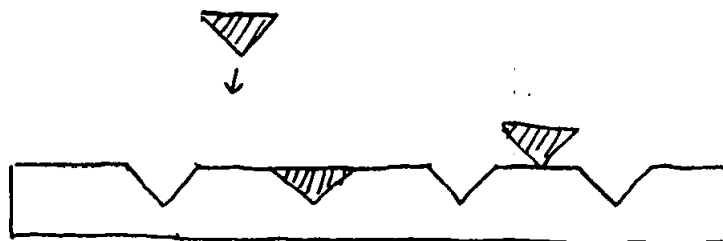
$$\frac{\partial S(r)}{\partial t} = D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 S(r)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial S(r)}{\partial r} \quad \rho \text{ er massefylden}$$

I praksis kan aggregatstørrelsesfordelingen findes. Problemet løses herefter med en numerisk metode. Wu & Geschwend (86) har undersøgt modellen. Figur A1.1 illustrerer et af deres forsøg.



Figur A1.1 Kinetik experiment med forskellige jorde/stoffer. De optrukne kurver angiver beregnede forløb med diffusionsmodellen. (Wu & Gschwend 1986).

A1.2 CHEMISORPTION

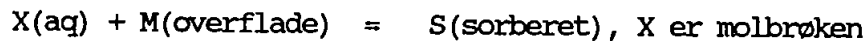


Figur A1.2 Overflade med sites for sorption.

Hvis man betragter en overflade med en endelig mængde sorptionsites kan belægningen Φ beregnes

$$\Phi = \frac{\text{Antal benyttede sites}}{\text{Total antal sites}}$$

Hvis sorptionsprocessen beskrives som reaktionen



fås for sorptionen:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_a \cdot X \cdot N \cdot (1 - \theta) \quad \text{hvor } N \text{ er det totale antal sites}$$

For desorptionen fås:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = K_d \cdot N \cdot \theta$$

Ved ligevægt:

$$K_a \cdot X \cdot N(1 - \theta) = K_d \cdot N \cdot \theta$$

$$\theta = K \cdot X / (1 + KX) \quad (\text{Langmuir isothermen})$$

med

$$K_1 = K_a / K_d \text{ omskrives ligningen til}$$

$$S = K_1 \cdot C / (1 + K_1 C)$$

S er den sorberede mængde, C er koncentrationen.

A2 ESTIMATION AF FORDELINGSKOEFFICIENTER FOR ORGANISKE STOFFER

A2.1 INDLEDNING

Formålet med dette appendix er at give et overblik over de gængse metoder, der er udviklet til en estimation af fordelingskoefficienter. Appendixet er rettet mod den brugerskare der kunne tænkes at have et behov for en sådan sorptionsestimation i konkrete tilfælde.

Næsten alle de metoder, der er udviklet i litteraturen beror på en regression til fysiske konstanter, der karakteriserer sorbent/sorbat systemet. I langt de fleste tilfælde er stoffets oktanol/vand-fordelingskoefficient

benyttet som en stofkonstant, der karakteriserer stoffets evne til at sorbere, men også stoffets vandopløselighed benyttes, dog ikke med samme præcision. I øvrigt henvises til selve rapporten for detaljer i brug og begrænsninger af estimationsformlerne, hvor der i øvrigt er nævnt andre brugbare stofkonstanter.

Appendixet indledes med en sammenstilling af regressionsformler for ikke-ioniserbare organiske stoffer, som de er præsenteret i litteraturen. Dernæst gives estimationsformler for organiske syrer samt organiske baser. Slutte-
ligt præsenteres en tabelrække med oktanol/vand-fordelingskoefficienter, opløseligheder samt (eventuelt) syrekonstanter for en lang række af de hyppigst trufne stoffer i jord/grundvand.

A2.2 IKKE-IONISERBARE ORGANISKE STOFFER

Estimation af ikke-ioniserbare organiske stoffer kan ske med følgende formler:

$$\log K_d = \log f_{oc} + a_1 \log S + b_1 \quad (A1)$$

$$\log K_d = \log f_{oc} + a_2 \log K_{ow} + b_2 \quad (A2)$$

hvor

K_d er fordelingskoefficienten (cm^3/g)

f_{oc} er fraktionen af organisk stof i jorden (ubenævnt)

S er opløseligheden (mg/l eller mol/l)

K_{ow} er oktanol/vand-fordelingskoefficienten
 a_1, b_1, a_2, b_2 er regressionskonstanter.

Det er vist at flere af regressionskonstanterne især afhænger af hvilken type stof det drejer sig om og ikke så meget hvilken type naturlig sorbent, der er benyttet. Det skal dog igen trækkes frem af ligningerne A1 og A2 kun kan benyttes for et organisk stofindhold i sorbenten på større end 1 o/oo ($f_{oc} > 0,001$).

I tabel A2.1 og A2.2 er der gengivet regressionsformler med henholdsvis opløselighed og oktanol/vand-fordelingskoefficient. Originalreferencerne er gengivet i tabellerne, men mange af formlerne er hentet fra Lyman et al. (1982) og Karickhof (1984).

Flere har dog fremført at fordelingsteorien ikke nødvendigvis er endegyldig, se afsnit 2 i rapporten). Schwarzenbach & Westall (1985) fremfører dog at man godt kan opnå en estimation af K_d inden for en faktor 2 (ved brug af den rigtige formel).

Sluttelig bør det i øvrigt bemærkes, at der i visse af de i Tabel A1.2 refererede undersøgelser kan være benyttet stoffer, som ikke kan opfylde kravet om ladningsneutralitet.

A2.3 ORGANISKE SYRER

Som nævnt i rapporten findes kun ét arbejde for en gruppe organiske syrer, som har været så omfattende, at det har resulteret i en regressionsammenhæng.

Arbejdet er gennemført for chlorphenoler (Schellenberg et al. 1984) og er refereret i rapporten.

Regressionsformlen er:

$$\log K_d = \log f_{oc} + 0,82 \log K_{ow} + \log Q + 0,02 \quad R^2 = 0,98$$

Antal stoffer: 9

$$Q = 1/(1 + K_a/[H^+])$$

$$K_a = \text{syrekonstanten } (=10^{-pK_a})$$

$$[H^+] = \text{brintionaktiviteten } (=10^{-pH})$$

Tabel A2.1 Regressionsformler til bestemmelse af fordelingskoefficienten, K_d udfra kendskab til vandopløselighed.

Koefficienter i regressionsligningen a_1 b_1		Korrelationskoefficient r^2	Antal stoffer	$\text{Log}K_{ow}$ område	Type af stoffer	Reference
-0.55	$3.64^{1)}$	0.71	106	-	især pesticider	Kenega & Goring (1978)
-0.54	$0.44^{2)}$	0.94	10	-	især aromatiske hydroboner (to chlorerede)	Karickhoff et al. (1979)
-0.557	$4.277^{3)}$	0.99	15	-	Chlorerede hydrocarboner	Chiou et al. (1979)
-0.561	$3.8^{3)}$	0.866	7	-	pesticider	Gerstl & Mingelgrin (1984)

1) S i mg/l

2) S i molfraktion

3) S i $\mu\text{mol/l}$

Tabel A2.2 Regressionsformler til bestemmelse af fordelingskoefficienten, K_d (cm^3/g) udfra kendskab til oktanol/vand-fordelingskoefficienten, K_{ow} .

Koefficienter i regressionsligningen a_2 b_2		Korrelationskoefficient r^2	Antal stoffer	$\text{Log}K_{ow}$ område	Type af stoffer	Reference
0.544	1.377	0.75	45	-3.0-6.6	Især landbrugs-kemikalier	Kenega & Goring (1980)
0.937	-0.006	0.95	19	2.1-6.3	aromater, PAH'er triaziner og dinitro-aniliner	Brown & Flagg (1981)
1.00	-0.21	1.00	10	2.1-6.3	aromater, PAH'er (to chlorerede)	Karickhoff et al. (1979)
1.029	-0.18	0.91	13	0.4-6.3	insekticider, herbi- og fungicider	Rao & Davidson (1980)
1	-0.317	0.98	13	1.6-6.5	som Karickhoff et.al (1979) to heterocy- cykliske aromater	Means et al. (1980)
0.72	0.49	0.95	13	2.6-4.7	Chlorerede hydrocar- boner, alkylbenzener	Schwarzenbach & Westall (1981)
0.52	0.64	0.84	30	0.5-3.3	substituerede phenylurea og alkyl-N-phenyl carba- mater	Briggs (1981)
0.72	44	0.77	7	-	pesticider	Gerstl & Mingelgrin (1984)
0.989	-0.346	0.997	5	-	PAH'er	Karickhoff (1981)

Formlen gælder kun for chlorphenoler og for:

$$\begin{array}{l} f_{oc} > 0.001 \\ pH - pK_a < 1 \end{array}$$

Formlen kan dog sikkert benyttes for andre phenoler med rimelig sikkerhed. For andre organiske syrer vil formelen kun give et groft skøn over fordelingskoefficientens størrelse.

A2.4 ORGANISKE BASER

Enkelte har undersøgt sorptionen af organiske baser i en sådan detaljeringsgrad at de styrende faktorer har kunnet afsløres (se afsnit 3.2.2 i rapporten). Arbejdet har dog ikke været af et sådant omfang at egentlige regressionsformler er blevet opstillet. Som nævnt i afsnit 3.2.2 kan der groft opstilles nogle tilfælde, hvor en estimation alligevel kan gennemføres. Er pH således mere end to enheder over pK_a -værdien findes det meste af stoffet på neutral form, og de i Tabel A2.2. beskrevne formler kan benyttes (med forsigtighed!).

A2.5 DATASAMLING

Nedenstående findes oplysninger om en lang række stoffer. Der gives oplysninger om stoffet kan betragtes som neutralt (N), organisk syre (S) eller organisk base (B). Desuden gives (hvis det har kunnet findes i litteraturen) stoffets vandopløselighed, S, oktanol/vand-fordelingskoefficient, K_{ow} , syrekonstant, pK_a , (hvis relevant). Hvor oplysningen er fundet er angivet ved et nummerindex. Hvis der ikke er angivet et index er tallet hentet fra Hansch & Leo (1979). I mange tilfælde er der benyttet større tabelværdier, som da gives som reference, ved vidende at disse baserer sig på en lang række originalreferencer.

Hvis man således ikke finder data for et stof i denne samling, anbefales det at konsultere følgende tabelværker.

Opløselighedsdata

Verscheuern (1977)

Oktanol/vand-fordelingskoefficienter Hansch & Leo (1979)

Syrekonstanter

Kortüm et al. (1960)
(organiske syrer)

Sergeant & Dempsey (1979)
(organiske syrer)

Perrin (1965) (org. baser)
Katritzky (1963) (syrer og baser)

Findes de ønskede data ikke i ovennævnte værker gives der i Lyman et al. (1982) og Hansch & Leo (1979), beregningsmetoder til bestemmelse af oktanol/vand-fordelingskoefficienter og i Perrin et al. (1981) metoder til beregning af syrekonstanter.

Oplysningerne i tabelværket er grupperet efter stoftype. Der er benyttet følgende inddeling (under hver gruppe findes både substituerede og usubstituerede stoffer).

Alifatiske hydrocarboner:	Tabel A2.3
Halogenerede ethere:	Tabel A2.4
Aromatisk hydrocarboner:	Tabel A2.5
Phenoler:	Tabel A2.6
Aniliner:	Tabel A2.7
Polyaromatiske hydrocarboner:	Tabel A2.8
Heterocykliske forbindelser:	Tabel A2.9
Phthalater:	Tabel A2.10
Polychlorere og -bromerede biphenyler:	Tabel A2.12
Pesticider:	Tabel A2.13
Diverse:	Tabel A2.14

Det skal bemærkes, at visse stoffer (bla pesticider) ikke er (eller kan) rubriceres under stoftype (neutral, syre eller base).

Desuden skal det bemærkes, at bestemmelse af oktanol/vand-fordelingskoefficienter større end ca. 5 kan være behæftet med en stor forsøgsteknisk usikkerheder. I tabellerne er der da også eksempler på at koefficienter af den størrelse kan variere op til en faktor 1000 afhængig af den benyttede metode.

A2.6 ANVENDTE REFERENCE I DATASAMLINGEN

Nedenstående referencer er benyttet ved dataindsamlingen. Den fulde reference kan findes i referencelisten.

- 1) Hansch & Leo (1979)
- 2) Christensen, L.B. et al. (1987)
- 3) Loch et al. (1986)
- 4) Chiou et al. (1977)
- 5) Schwille et al. (1981)
- 6) Hassett et al. (1983)
- 7) Munz & Roberts (1986)
- 8) Friesel et al. (1984)
- 9) Machay et al. (1980)
- 10) Rogers & McFarlane (1981)
- 11) Schwarzenbach & Westall (1981)
- 12) Lyman et al. (1982)
- 13) Scherrer & Howard (1977)
- 14) Callahan et al. (1979)
- 15) Westall et al. (1985)
- 16) Xie & Dyrssen (1984)
- 17) Vowles & Mantoura (1987)
- 18) Abdul et al. (1986)
- 19) Means et al. (1987)
- 20) Zachara et al. (1987)
- 21) Miljøstyrelsen (1984)
- 22) Means et al. (1982)
- 23) Howard et al. (1985)
- 24) Russel & McDuffie (1986)
- 25) Doucette & Andren (1987)
- 26) Voice & Weber (1985)
- 27) Sama et al. (1984)
- 28) Gerstl & Mingelgrin (1984)
- 29) Di Toro (1985)
- 30) Nkedi-Kizza et al. (1985)
- 31) Briggs (1981 b)
- 32) Sharom et al. (1980)
- 33) Perrin (1965)
- 34) Katritzky (1963)

- 35) Kortüm et al. (1960)
- 36) Serjeant & Dempsey (1979)
- 37) Schwarzenbach et al. (1988)

A2.7 FODNOTER TIL TABELSAMLINGEN

- a) hvor intet andet er angivet for reference er det Hansch & Leo (1979)
- b) samme som methylchlorid
- c) - - methylenchlorid
- d) - - chloroform
- e) - - tetrachlorkulstof
- f) - - bromoform
- g) - - vinylchlorid
- h) - - vinylidenchlorid
- i) - - trichlorethylen
- j) - tetrachlorethylen, perchlorethylen og perchlorethen
- k) - - cresol
- l) - - catechol
- m) - - resorcinol
- m) - - hydroquinon
- o) - - benz(a)anthracen
- p) - - benz(a)pyren
- q) bestemt indirekte med HPLC-metode
- r) beregnet værdi
- s) begge værdier er efter forfatterens vurdering usandsynlige

Tabel A2.3 Stofkonstanter for alifatiske hydrocarboner til brug ved estimation af fordelingskoefficienter. S er opløselighed i mg/l. K_{ow} er Oktanol/Vand-fordelingskoefficienten. pK_a er syredissociationskonstanten.

STOF	TYPE	S(mg/l)	Log K_{ow} ^{a)}	pK_a
ALKANER				
Methan		24,4 ²⁾	1,09	
Ethan		60,4 ²⁾	1,81	
Propan		62,4 ²⁾	2,36	
n-Butan		61,4 ⁴⁾	2,89	
iso-Butan		48,9 ²⁾	2,76	
n-Pentan		38,5 ²⁾	3,11	
Chlorerede				
Chlormethan ^{b)}		6450-7250 ¹⁴⁾	0,91	
Dichlormethan ^{c)}		13.200 ⁵⁾	1,25	
Trichlormethan ^{d)}		8200 ³⁾ ; 7950 ⁴⁾	2,0 ³⁾ ; 2,96	
Tetrachlormethan ^{e)}		785 ⁵⁾	2,62	
Chlorethan		5740 ¹⁴⁾	1,43; 1,54 ¹⁴⁾	
1,1-Dichlorethan		5500 ¹⁴⁾	1,48; 1,79	
1,2-Dichlorethan		8450 ⁶⁾ ; 8690 ¹⁴⁾	1,45 ⁶⁾	
1,1,1-Trichlorethan		480 ¹⁴⁾ ; 4400 ³⁾ ; 1700 ⁵⁾ ; 1360 ⁶⁾	2,49; 2,2	
1,1,2-Trichlorethan	N	4.500 ¹⁴⁾	2,17 ¹⁴⁾ r)	
1,1,2,2-Tetrachlorethan		3230 ⁶⁾ ; 2900 ¹⁴⁾	2,39 ⁶⁾	
Hexachlorethan		7,7 ⁷⁾ ; 50 ¹⁴⁾	3,34 ¹⁴⁾ r)	
1-Chlorpropan			2,04	
2-Chlorpropan			1,90	
1,2-Dichlorpropan		3570 ⁶⁾ ; 2700 ¹⁴⁾	2,28 ¹⁴⁾ r)	
Bromerede				
Brommethan		900 ¹⁴⁾	1,91	
Tribrommethan ^{f)}		3010 ¹⁴⁾	2,30 ¹⁴⁾ r)	
Bromethan			1,61	
1,2-Dibromethan		3520 ⁶⁾		
1-Brompropan			2,10	
Halogenerede (blandede)				
Bromdichloromethan			1,88 ¹⁴⁾ r)	
Bromtriflourmethan			1,86	
Dibromchlormethan			2,09 ¹⁴⁾ r)	
Dichlordiflourmethan		280 ¹⁴⁾	2,16	
Trichlorflourmethan		1100 ¹⁴⁾	2,53	
1,2-Dibrom-3-chlorpropan		1230 ⁶⁾		
Nitrierede				
Nitroethan			0,18	
1-Nitropropan			0,87	

Tabel A2.3 Fortsat

STOF	TYPE	S(mg/l)	LogK _{ow}	pK _a
ALKENER				
Ethen		131 ²⁾	1,13	
Propen		200 ²⁾	1,77	
<u>Chlorerede</u>				
Chlorethen ^{g)}		1,1 ¹⁴⁾ ; 60 ^{14)s)}	0,60 ¹⁴⁾	
1,1-Dichlorethen ^{h)}		400 ¹⁴⁾	1,48 ^{14)r)}	
1,2-trans-Dichlorethen		600 ¹⁴⁾	1,48 ^{14)r)}	
Trichlorethen ⁱ⁾		1100 ^{6),8)}	2,29	
Tetrachlorethen ^{j)}	N	150 ³⁾ ; 400 ^{4),9)}	2,9 ⁴⁾ ; 2,6	
1,3-cis-Dichlorpropen		2700 ⁶⁾	1,98 ^{14)r)}	
1,3-trans-Dichlorpropen		2800 ⁶⁾	1,98 ^{14)r)}	
<u>Bromerede</u>				
Dibromethen		3370 ¹⁰⁾	1,76 ¹⁰⁾	
ALKADIENER				
<u>Chlorerede</u>				
Hexachlorbutadien		2 ¹⁴⁾	3,74 ^{14)r)}	
Hexachlorcyklopentadien		0,805 ¹⁴⁾ ; 1,8 ¹⁴⁾	3,99 ¹⁴⁾	

Tabel A2.4 Stofkonstanter for halogenerede ether til brug ved estimation af distributionskoefficienter.
 S er opløselighed i mg/l. K_{ow} er Oktanol/Vand-fordelingskoefficienten.
 pK_a er syredissociationskonstanten.

STOF	TYPE	S(mg/l)	LogK _{ow}	pK _a
Bis(chlormethyl)ether		22000 ^{14)r)}	-0,38 ^{14)r)}	
Bis(2-chlormethyl)ether		10200 ¹⁴⁾	1,58 ^{14)r)}	
Bis(2-chlorisopropyl)ether		1700 ¹⁴⁾	2,58 ^{14)r)}	
2-chlorethyl vinyl ether	N	15000 ^{14)r)}	1,28 ^{14)r)}	
4-chlorphenyl phenyl ether		3,3 ¹⁴⁾	4,08 ¹⁴⁾	
4-Bromphenyl phenyl ether			4,28 ^{14)r)}	
Bis(2-chlorethoxy)methan		81000 ^{14)r)}	1,26 ^{14)r)}	

Tabel A2.5 Stofkonstanter for aromatiske hydrocarboner til brug ved estimation af distributionskoefficienter S er opløselighed i mg/l. K_{OW} er Oktanol/Vand-fordelingskoefficienten. pK_a er syredissociationskonstanten.

STOF	TYPE	S (mg/l)	$\text{Log}K_{OW}$	pK_a
Benzen		1780 ⁶⁾ ;820 ⁴⁾	2,11 ⁶⁾ ;2,13 ⁹⁾ ;2,15	
Toluen		515 ⁹⁾ ;470 ⁴⁾ ;535 ¹⁴⁾	2,69 ⁹⁾ ;1,11 ¹⁾ ;2,73;2,80	
o-xylen		175 ⁹⁾	3,12 ⁹⁾ ;2,77	
m-xylen		196 ²⁾	3,20	
p-xylen			3,15	
1,4-Dimethylbenzen			3,15 ¹¹⁾	
1,2,3-Trimethylbenzen			3,60 ¹¹⁾	
1,2,4-Trimethylbenzen		57 ⁹⁾	3,65 ⁹⁾	
1,3,5-Trimethylbenzen			3,60 ¹¹⁾	
1,2,4,5-Tetramethylbenzen			4,05	
Hexamethylbenzen			4,31	
Ethylbenzen		152 ⁹⁾	3,15	
Propylbenzen		55 ⁹⁾	3,57;3,68	
Isopropylbenzen		50 ²⁾	3,66	
n-Butylbenzen			4,28;4,13 ¹¹⁾	
Styren			2,95	
<u>Chlorerede</u>				
Chlorbenzen		448 ⁴⁾ ;472 ⁹⁾	2,46;2,182,71 ¹¹⁾ ;2,84 ¹⁴⁾	
1,2-Dichlorbenzen		145 ⁸⁾	3,38	
1,3-Dichlorbenzen		123 ⁸⁾	3,38	
1,4-Dichlorbenzen		79 ⁸⁾ ;80 ³⁾	3,38;3,4 ³⁾	
1,2,3-Trichlorbenzen			4,05 ¹¹⁾	
1,2,4-Trichlorbenzen	N	30 ⁸⁾	4,05 ¹¹⁾	
1,3,5-Trichlorbenzen		19 ⁸⁾		
1,2,3,4-Tetrachlorbenzen			4,72 ¹¹⁾	
1,2,4,5-Tetrachlorbenzen			4,72 ¹¹⁾	
Hexachlorbenzen		0,006 ¹⁴⁾ ;0,020 ¹⁴⁾ ;0,035 ⁶⁾	4,13;6,18 ¹⁴⁾	
a-chlortoluen			2,30	
o-chlortoluen			3,42	
m-chlortoluen			3,28	
p-chlortoluen			3,33	
<u>Bromerede</u>				
Brombenzen		411 ⁹⁾ ;446 ⁴⁾	2,99	
1,2-Dibrombenzen			3,64	
1,3-Dibrombenzen			3,75	
a-Bromtoluen			2,92	

Tabel A2.5 fortsat

STOF	TYPE	S(mg/l)	LogK _{ow}	pK _a
<u>Nitrierede</u>				
Nitrobenzen		2000 ¹²⁾ ; 1900 ¹⁴⁾	1,85; 1,88; 1,79	
1,2-Dinitrobenzen			1,58	
1,3-Dinitrobenzen			1,49	
1,4-Dinitrobenzen			1,46; 1,49	
a-Nitrotoluen			1,75	
2-Nitrotoluen			2,30	
3-Nitrotoluen			2,45; 2,40	
4-Nitrotoluen			2,37; 2,42	
2,4-Nitrotoluen		270 ¹⁴⁾	1,98	
2,6-Dinitrotoluen			2,05 ^{14)r)}	
<u>Blandede</u>				
3-Brom-1-nitrobenzen			2,64; 2,55	
2-Chlor-1-nitrobenzen			2,24	
3-Chlor-1-nitrobenzen			2,46; 2,41	
4-Chlor-1-nitrobenzen			2,39	

Tabel A2.6 Stofkonstanter for phenoler til brug ved estimation af distributionskoefficienter. S er opløselighed i mg/l. K_{OW} er Oktanol/Vand-fordelingskoefficienten. pK_a er syredissociationskonstanten.

STOF	TYPE	S(mg/l)	Log K_{OW}	pK_a
Phenol		93000 ¹⁴⁾ ; 82000 ⁶⁾	1,46; 1,48; 1,51; 1,49	9,9 ¹³⁾ ; 10,02 ¹⁴⁾ ; 9,99 ³⁵⁾
2-Methylphenol ^{k)}			1,95; 1,97; 2,04	10,28 ³⁵⁾
3-Methylphenol ^{k)}			1,95; 1,97; 2,01	10,09 ³⁵⁾
4-Methylphenol ^{k)}			1,95; 1,94; 1,92	10,26 ³⁵⁾
2,4-Dimethylphenol			2,30; 2,50 ¹⁴⁾ ; r)	10,61 ³⁵⁾
2,5-Dimethylphenol			2,33	10,21 ³⁵⁾
2,6-Dimethylphenol			2,36	10,59 ³⁵⁾
3,4-Dimethylphenol			2,23	10,3 ³⁵⁾
3,5-Dimethylphenol		4200 ¹⁴⁾	2,31; 2,35	10,60 ¹⁵⁾ ; 10,15 ³⁵⁾
2-Ethylphenol			2,47	10,2 ³⁵⁾
3-Ethylphenol			2,40	9,9 ³⁵⁾
4-Ethylphenol			2,26; 2,58	10,0 ³⁵⁾
<u>Chlorerede</u>				
2-Chlorphenol		28500 ¹⁴⁾	2,17; 2,15; 2,19	8,52 ¹⁵⁾ ; 8,47 ³⁵⁾ ; 8,11 ³⁵⁾
3-Chlorphenol			2,50; 2,47; 2,52	9,12 ³⁶⁾ ; 8,17 ³⁵⁾ ; 9,02 ³⁵⁾
4-Chlorphenol			2,35; 2,39; 2,44; 2,40; 2,53	8,20 ³⁵⁾ ; 9,41 ³⁶⁾ ; 9,37 ³⁵⁾
2,3-Dichlorphenol	S		3,15 ¹⁶⁾ ; 3,23 ¹⁵⁾	7,71 ¹⁶⁾ ; 7,61 ¹⁵⁾ ; 7,70 ³⁶⁾
2,4-Dichlorphenol		4500 ¹⁴⁾	2,75 ¹⁴⁾ ; 3,30; 3,21 ¹⁶⁾ ; 3,23 ¹⁵⁾	7,90 ¹⁶⁾ ; 7,85 ¹⁵⁾ ; 7,80 ¹⁵⁾
2,5-Dichlorphenol			3,20	7,51 ³⁶⁾
2,6-Dichlorphenol			2,84 ¹⁶⁾	6,78 ¹⁶⁾ ; 6,79 ³⁶⁾
3,4-Dichlorphenol			3,44 ¹⁶⁾	8,62 ¹⁶⁾ ; 8,63 ³⁶⁾
3,5-Dichlorphenol			3,56 ¹⁶⁾	8,25 ¹⁶⁾ ; 8,18 ³⁶⁾
2,3,4-Trichlorphenol				7,18 ¹⁵⁾
2,3,6-Trichlorphenol			3,63 ¹⁶⁾	5,80 ¹⁶⁾
2,4,5-Trichlorphenol			3,62; 4,05; 3,69; 4,19 ¹⁵⁾	6,94 ¹⁵⁾
2,4,6-Trichlorphenol		800 ¹⁴⁾	3,38 ¹⁴⁾ ; 3,72 ¹⁵⁾ ; 3,75 ¹⁶⁾ ; 4,41 ¹⁵⁾ ; 4,36 ¹⁶⁾	6,15 ¹⁵⁾ ; 6,10 ¹⁵⁾ ; 6,23 ³⁶⁾ ; 5,99 ¹⁶⁾
3,4,5-Trichlorphenol			4,87 ¹⁵⁾ ; 4,82 ¹⁶⁾	7,73 ¹⁵⁾ ; 7,55 ¹⁶⁾
2,3,4,5-Tetrachlorphenol			4,42 ¹⁵⁾ ; 4,42 ¹⁶⁾	6,35 ¹⁵⁾ ; 5,64 ¹⁶⁾
2,3,4,6-Tetrachlorphenol				5,40 ¹⁵⁾ ; 5,22 ¹⁶⁾
Pentachlorphenol		14 ⁶⁾	5,24 ¹⁵⁾ ; 5,01; 5,12; 5,86; 5,04 ¹⁶⁾	4,74 ¹⁶⁾ ; 5,07 ¹⁶⁾ ; 5,25 ¹⁶⁾ ; 4,75 ¹⁵⁾
4-Chloro-2-methylphenol ^{k)}		3850 ¹⁴⁾	2,95 ¹⁵⁾ ; 3,10	9,71 ³⁶⁾
<u>Bromerede</u>				
2-Bromphenol			2,35; 2,33	8,39 ³⁵⁾ ; 8,42 ³⁵⁾
3-Bromphenol			2,63	9,03 ³⁶⁾
4-Bromphenol			2,65; 2,59; 2,74; 2,43	9,37 ³⁶⁾
2,4-Dibromphenol			3,22; 3,48	7,79 ³⁶⁾
2,4,6-Tribromphenol			3,96; 4,23	

Tabel A2.6 Fortsat

STOF	TYPE	S(mg/L)	LogK _{OW}	pK _a
<u>Nitrierte</u>				
2-Nitrophenol		2100 ¹⁴⁾	1,79;1,77;1,76 ¹⁴⁾ ;1,89 ³⁷⁾	7,0 ¹³⁾ ;7,21 ¹⁵⁾ ;7,23 ³⁶⁾
3-Nitrophenol			2,00;2,00	8,2 ¹³⁾ ;8,39 ³⁵⁾ ;8,36 ³⁶⁾
4-Nitrophenol		16000 ¹⁴⁾	1,91;1,91;1,90	7,15 ¹⁵⁾ ;7,15 ³⁵⁾ ;7,08 ³⁷⁾
2,4-Dinitrophenol		5600 ¹⁴⁾	1,50;1,51;1,54;1,53 ¹⁴⁾ ;1,67 ³⁷⁾	4,09 ¹⁵⁾ ;4,07 ³⁶⁾ ;3,94 ³⁷⁾
2,5-Dinitrophenol			1,75;1,75;2,00;1,80 ³⁷⁾	5,22 ³⁵⁾ ;5,18 ³⁷⁾
2,6-Dinitrophenol			1,55;1,25;1,18	3,71 ³⁵⁾
3,5-Dinitrophenol			2,32;2,36	6,68 ³⁶⁾
2,4,6-Trinitrophenol			2,03	0,33 ³⁶⁾ ; -0,42 ³⁵⁾
2-Nitro-3-methylphenol			2,39 ³⁷⁾	7,00 ³⁷⁾
2-Nitro-4-methylphenol			2,37 ³⁷⁾	7,63 ³⁷⁾
2-Nitro-5-methylphenol			2,31 ³⁷⁾	7,34 ³⁷⁾
2-Nitro-4-sec-butylphenol			3,84 ³⁷⁾	7,59 ³⁷⁾
4-Nitro-3-methylphenol			2,48 ³⁷⁾	7,33 ³⁷⁾
2-Nitro-4-phenylphenol			3,71 ³⁷⁾	6,69 ²⁷⁾
2-Nitro-4-methoxyphenol			2,02 ³⁷⁾	7,40 ³⁷⁾
2,6-Dinitro-6-methylphenol S			2,85 ^{14) r)} ;2,12 ³⁷⁾	4,35 ¹⁴⁾ ;4,70 ³⁶⁾ ;4,31 ³⁷⁾
<u>Blandede</u>				
2,6-Dibrom-4-nitrophenol			3,05	3,39 ³⁶⁾
4-chloro-2-nitrophenol			2,46 ³⁷⁾	6,44 ³⁷⁾
2,6-Dichlor-4-nitrophenol			2,94	3,55 ³⁶⁾
4-chloro-5-methyl-2-nitrophenol			2,93 ³⁷⁾	6,84 ³⁷⁾
<u>Dihydroxybenzener</u>				
1,2-Dihydroxybenzen ^{l)}			1,01;0,84;0,85;0,88	9,12 ³⁵⁾ (pK ₁);12,07 (pK ₂) ³⁵⁾
1,3-Dihydroxybenzen ^{m)}			0,77;0,78	9,15 ³⁵⁾ (pK ₁);11,32 (pK ₂) ³⁵⁾
1,4-Dihydroxybenzen ⁿ⁾			0,59;0,50;0,61	9,91 (pK ₁);12,04 (pK ₂) ³⁵⁾

Tabel A2.7 Stofkonstanter for aniliner til brug ved estimation af distributionskoefficienter.
 S er opløselighed i mg/l. K_{ow} er Oktanol/Vand-fordelingskoefficienten.
 pK_a er syredissociationskonstanten.

STOF	TYPE	S(mg/l)	Log K_{ow}	pK_a
Anilin			0,85;0,89;0,98;0,90	4,63 ³³⁾
<u>Chlorerede</u>				
2-Chloranilin			1,90;1,92	2,65 ³³⁾
3-Chloranilin			1,88;1,90	3,46 ³³⁾
4-Chloranilin			1,83	4,07 ³³⁾
2,3-Dichloranilin			2,78	
2,4-Dichloranilin			2,69	2,00 ³³⁾
<u>Bromerede</u>	B			
2-Bromanilin			2,29;2,11	2,53 ³³⁾
3-Bromanilin			2,10	3,58 ³³⁾
4-Bromanilin			2,26;2,05	3,86 ³³⁾
<u>Nitrierede</u>				
2-Nitroanilin			1,44;1,83;1,79	-0,26 ³³⁾
3-Nitroanilin			1,37	2,5 ¹³⁾ ;2,47 ³³⁾
4-Nitroanilin			1,39	1,0 ¹³⁾ ;1,00 ³³⁾

Tabel A2.8 Stofkonstanter for polyaromatiske hydrocarboner til brug ved estimation af distributionskoefficienter. S er opløselighed i mg/l. K_{OW} er Oktanol/Vand-fordelingskoefficienten. pK_a er syredissociationskonstanten.

STOF	TYPE	S(mg/l)	Log K_{OW}	pK_a
<u>2-ringede</u>				
Naphtalen		31,7 ⁶⁾ ;30,4 ¹⁾ 34,4 ¹⁴⁾	3,36 ⁶⁾ ;3,59;3,37;3,30;3,45	
1-Methylnaphtalen		28,5 ⁹⁾ 25,8 ²⁾	3,87	
2-Methylnaphtalen		25,4 ⁹⁾ ;24,6 ²⁾	3,86;4,11 ⁶⁾	
1-Ethylnaphtalen		10,7 ⁹⁾	4,39 ⁹⁾	
2-Ethylnaphtalen		8,0 ²⁾	4,43 ¹⁷⁾	
1,2-Dimethylnaphtalen			4,31	
1,3-Dimethylnaphtalen		8 ⁹⁾	4,42	
1,4-Dimethylnaphtalen		11,4 ⁹⁾	4,37	
1,5-Dimethylnaphtalen		3,38 ⁹⁾ ;2,4 ²⁾ ;2,7 ²⁾	4,38	
1,7-Dimethylnaphtalen			4,44	
1,8-Dimethylnaphtalen			4,26	
2,3-Dimethylnaphtalen		3,0 ⁹⁾ 1,99 ²⁾	4,40	
2,6-Dimethylnaphtalen		2,0 ⁹⁾ ;1,30 ²⁾	4,31	
1,4,5-Trimethylnaphtalen	N	2,1 ⁹⁾	4,79 ⁹⁾	
Biphenyl		7 ⁹⁾ ;7,45 ²⁾ ;7,58 ²⁾	4,09 ⁹⁾	
Flouren		1,69 ¹⁸⁾ ;1,98 ⁹⁾	4,18	
Acenaphtalen		3,93 ⁹⁾ ;3,47 ⁹⁾ ;3,42 ¹⁴⁾	4,03 ⁹⁾	
Acenaphtylen		3,93 ¹⁴⁾	4,07 ¹⁴⁾ r)	
<u>3-ringede</u>				
Phenanthren		1,29 ⁹⁾ ; 1,00 ¹⁴⁾	4,78;4,46 ⁹⁾ ;4,57 ⁶⁾	
1-Methylphenanthren		0,269 ²⁾		
Anthracen		0,075 ⁹⁾ ;0,045 ¹⁴⁾	4,45;4,54 ⁶⁾	
2-Methylantracen		0,0213 ²⁾		
9-Methylantracen		0,261 ⁶⁾	5,07;5,15 ⁹⁾	
9,10-Dimethylantracen		0,056 ⁹⁾	5,67 ⁹⁾	
Flouranthren		0,26 ⁹⁾ ;0,24 ²⁾ ;0,21 ²⁾	5,22	

Tabel A2.8 Fortsat

STOF	TYPE	S(mg/l)	LogK _{OW}	pK _a
<u>4-ringede</u>				
Pyren		0,14 ¹⁴⁾ ;0,175 ²⁾ ;0,135 ⁹⁾ ; 0,171 ²⁾ ;0,165 ²⁾ ;0,132 ²⁾	4,88;5,09 ¹⁹⁾	
Chrysen		0,002 ⁹⁾	5,91;5,61 ¹⁴⁾	
Tetracen		0,00057 ⁹⁾	5,91 ⁹⁾	
1,2-Benzoantracen ^{o)}		0,014;0,009 ¹⁴⁾	5,91	
7,12-Dimethylbenzantracen		0,024 ¹⁹⁾	5,98 ¹⁹⁾	
Naphtacen		0,0015 ²⁾ ;0,001		
1,2-Benzoflouren		0,045 ⁹⁾	5,75 ⁹⁾	
2,3-Benzoflouranthen			6,57 ¹⁴⁾ r)	
11,2-Benzoflouranthen			6,84 ¹⁴⁾ r)	
3-Methylchloranthen		0,0028 ¹⁹⁾ ;0,0032 ⁹⁾	7,11 ¹⁹⁾ ;6,42 ⁹⁾	
<u>5-ringede</u>				
	N			
1,2,5,6-Dibenzanthracen		0,0005 ¹⁴⁾ ;0,0025 ¹⁹⁾ 0,0006 ²⁾	6,50 ¹⁹⁾	
3,4-benzopyren ^{p)}		0,0038 ⁹⁾ ;0,006 ²⁾ ;0,005 ²⁾	6,50;6,04 ¹⁴⁾	
Perylen		0,0004 ⁹⁾	6,50 ⁹⁾	
1,12-Benzoperylen		0,00026 ¹⁴⁾	7,23 ¹⁴⁾ r)	
Indeno (1,2,3-cd)pyren			7,66 ¹⁴⁾ r)	
<u>Chlorerede</u>				
Monochlornaphtalen		6,74	4,01 ²¹⁾	
Dichlornaphtalen			4,72 ²¹⁾	
Tetrachlornaphtalen			6,14 ²¹⁾	
Octachlornaphtalen			8,98 ²¹⁾	
<u>Diverse</u>				
2-Aminoanthracen	B	1,30·10 ⁻³	4,13 ²²⁾	
Anthracen-9-carboxylsyre	S	85·10 ⁻³	3,11 ²²⁾	
6-Aminochrysen	B	0,155·10 ⁻³	4,99 ²²⁾	

Tabel A2.9 Stofkonstanter for heterocykliske forbindelser til brug ved estimation af distributionskoefficienter. S er opløselighed i mg/l. K_{OW} er Oktanol/Vand-fordelingskoefficienten. pK_a er syredissociationskonstanten.

STOF	TYPE	S(mg/l)	Log K_{OW}	pK_a
Pyridin	B		0,63	5,23 ²⁰⁾ ; 5,17 ³⁴⁾
Pyridazin			-0,72	2,33 ³⁴⁾
Pyrimidin			-0,40	1,30 ³⁴⁾
Pyrol			0,75	<1 ³⁴⁾
Indol			2,00; 2,14; 2,25	<1 ³⁴⁾
Quinolin			2,03	4,92 ²⁰⁾ ; 4,87 ³⁴⁾
Isoquinolin			2,08; 2,09	5,40 ³⁴⁾
2-Methylindol			2,53	<1 ³⁴⁾
3-Methylindol			2,60	<1 ³⁴⁾
5-Methylindol			2,68	<1 ³⁴⁾
2-Methylquinolin			2,59	5,41 ³⁴⁾
6-Methylquinolin			2,57	4,92 ³⁴⁾
7-Methylquinolin			2,47	5,08 ³⁴⁾
8-Methylquinolin			2,60	4,60 ³⁴⁾
Acridin			3,40	5,68 ²⁰⁾ ; 5,60 ³⁴⁾
Furan			1,34	
Benzofuran			2,67	
Dibenzofuran			4,12	
Tetrahydrofuran			0,46	
Thiophen			1,81	
Benzothiophen			3,09; 3,12	

Tabel A2.10 Stofkonstanter for phthalater til brug ved estimation af distributionskoefficienter. S er opløselighed i mg/l. K_{OW} er Oktanol/Vand-fordelingskoefficienten. pK_a er syredissociationskonstanten.

STOF	TYPE	S(mg/l)	Log K_{OW}	pK_a
Dimethyl-P (DMP)	N	4000 ²³⁾	1,47 ²³⁾	
Diethyl-P (DEP)		680 ²⁴⁾ ; 1080 ²³⁾	2,24	
Di-n-butyl-P (DBP)		9,2 ²⁴⁾ ; 11,2 ²³⁾	4,79	
Di-hexyl-P (DHP)		0,24 ²³⁾	5,65-5,93 ²³⁾	
Di-n-octyl-P (DOP)		3 ¹⁴⁾	9,2 ¹⁴⁾ r)	
Di-iso-octyl-P (DIOP)		0,09 ²³⁾		
Di-iso-nonyl (DINP)		0,2 ²³⁾		
Butyl-benzyl-P (BBP)		2,0 ²⁴⁾ ; 2,69 ²³⁾	3,57 ²³⁾ ; 4,8 ¹⁴⁾ ; 5,5 ¹⁴⁾ r)	
Di-2-ethyl-hexyl-P (DEHP)		0,4 ²⁴⁾ ; 0,34 ²³⁾ ; 1,3 ¹⁴⁾	7,94 ²³⁾ ; 5,3 ¹⁴⁾ ; 8,73 ¹⁴⁾ r)	

Tabel A2.11 Stofkonstanter for polyhalogenerede biphenyler til brug ved estimation af distributionskoefficienter. S er opløselighed i mg/l. K_{ow} er Oktanol/Vand-fordelingskoefficienten. pK_a er syredissociationskonstanten.

STOF	TYPE	S(mg/l)	Log K_{ow}	pK_a
<u>Chlorerede</u>				
2-Chlorbiphenyl			4,38 ²⁵⁾	
3-Chlorbiphenyl			4,58 ²⁵⁾	
4-Chlorbiphenyl			4,49 ²⁵⁾	
2,2'-Dichlorphenyl			4,90 ²⁵⁾	
2,4'-Dichlorphenyl			5,14 ²⁵⁾	
3,4-Dichlorphenyl			5,29 ²⁵⁾	
4,4'-Dichlorphenyl		0,062 ⁴⁾	5,33 ²⁵⁾ ; 5,58 ⁴⁾	
2,2',5-Trichlorbiphenyl			5,60 ²⁵⁾	
2,4,5-Trichlorbiphenyl			5,81 ²⁵⁾	
2,4,5'-Trichlorbiphenyl	M		5,40 ²⁶⁾	
2,4',5-Trichlorbiphenyl			5,79 ²⁵⁾	
2,4,6-Trichlorbiphenyl			5,57 ²⁵⁾	
2,2',4,5,5'-Pentabiphenyl		0,07 ⁶⁾	6,50 ²⁵⁾ ; 6,11 ⁶⁾ ; 7,43 ²⁷⁾	
2,2',3,3',4,5-Hexabiphenyl			8,26 ²⁷⁾	
2,2',3,3',6,6'-Hexabiphenyl			6,81 ²⁵⁾	
2,2',3,4,5,5'-Hexabiphenyl			8,94 ²⁷⁾	
2,2',4,4',5,5'-Hexabiphenyl		0,00095 ⁶⁾	6,90 ²⁵⁾ ; 6,34 ⁶⁾ ; 6,72 ⁴⁾	
2,2',3,3',4,4',5,5'-Octabiphenyl			9,69 ²⁷⁾	
2,2',3,3',5,5',6,6'-Octabiphenyl			7,12 ²⁵⁾	
2,2',3,3',4,4',5,6',6'-Nonabiphenyl			10,44 ²⁷⁾	
Decabiphenyl			8,20 ²⁵⁾ ; 11,20 ²⁷⁾	
<u>Bromerede</u>				
2-Brombiphenyl			4,59 ²⁵⁾	
3-Brombiphenyl			4,85 ²⁵⁾	
4-Brombiphenyl			4,96 ²⁵⁾	
4,4'-Dibiphenyl			5,72 ²⁵⁾	
2,2',4,5,5'-Pentabiphenyl			7,10 ²⁵⁾	
Decabiphenyl			8,58 ²⁵⁾	

Tabel A2.12 Stofkonstanter for dioxiner og dibenzofuraner til brug ved estimation af distributionskoefficienter S er opløselighed i mg/l. K_{OW} er Oktanol/Vand-fordelingskoefficienten. pK_a er syredissociationskonstanten.

STOF	TYPE	S(mg/l)	Log K_{OW}	pK_a
<u>Dioxiner</u>				
Dibenzo-p-dioxin (DD)			4,37 ²⁵ ;4,31 ²⁵)q)	
2-Chlor-DD			4,94 ²⁵ ;5,36 ²⁵)q)	
2,7-Dichlor-DD			6,28 ²⁵)q)	
1,2,4-Trichlor-DD			7,40 ²⁵)q)	
1,2,3,4-Tetrachlor-DD			6,20 ²⁵ ;8,25 ²⁵)q)	
1,2,3,7-Tetrachlor-DD			8,19 ²⁵)q)	
1,3,6,8-Tetrachlor-DD			8,72 ²⁵)q)	
2,3,7,8,-Tetrachlor-DD	N	0,2 ¹⁴)		
1,2,3,4,7-Pentachlor-DD			9,44 ²⁵)q)	
1,2,3,4,7,8-Hexachlor-DD			10,36 ²⁵)q)	
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlor-DD			11,29 ²⁵)q)	
Octa-DD			7,59;12,21 ²⁵)q)	
<u>Dibenzofuraner</u>				
Dibenzofuraner (DBF)			4,31 ²⁵)	
2,8-Dichlor-DBF			5,44 ²⁵)	
Octa-DBF			7,97 ²⁵)	

Tabel A2.13 Stofkonstanter for pesticider til brug ved estimation af distributionskoefficienter.
 S er opløselighed i mg/l. K_{ow} er Oktanol/Vand-fordelingskoefficienten.
 pK_a er syredissociationskonstanten.

STOF	TYPE	S(mg/l)	Log K_{ow}	pK_a
Acetophenon		5,44 ²⁸⁾	2,63 ²⁸⁾	
Acrolein		20,8 ¹⁴⁾	-0,090 ¹⁴⁾	
Aldicarb			1,13 ²⁹⁾	
Aldrin		0,027 ¹⁴⁾ ; 0,017 ¹⁴⁾ ; 0,18 ¹⁴⁾	3,01 ⁴⁾	
Atrazin		33 ³⁰⁾		
Bromacil		1,064 ²⁸⁾	1,84 ²⁸⁾	
Carbaryl			2,31 ²⁹⁾	
Carbofuran			1,63 ²⁹⁾	
Chlorbromuron			3,09 ³¹⁾	
Chlordan		0,056 ¹⁴⁾ ; 1,85 ¹⁴⁾	2,78 ¹⁴⁾	
Chlorpyrifos		0,4	5,11 ⁴⁾	
Chlortoluron			2,41 ³¹⁾	
2,4-D		890 ⁴⁾	2,81	
3,4-D			2,81	
DDD(p,p')		0,020 ¹⁴⁾ ; 0,090 ¹⁴⁾	5,99 ¹⁴⁾	
DDE(p,p')		0,014 ¹⁴⁾ ; 0,12 ¹⁴⁾ ; 0,040	5,69	
DDT		0,0031 ⁹⁾ ; 0,0045 ²⁸⁾	3,98; 5,44 ²⁸⁾	
DDT(p,p')		0,006 ¹⁴⁾ ; 0,025 ¹⁴⁾	6,19 ¹⁴⁾ r); 3,98 ¹⁴⁾ ; 4,89 ¹⁴⁾ ; 5,98 ¹⁴⁾	
Dialifor		0,18 ⁴⁾	4,69 ⁴⁾	
Dicapthon		6,25 ⁴⁾	3,58 ⁴⁾	
Dichlorfenthion		0,245 ⁴⁾	5,14 ⁴⁾	
Dieldrin		0,195 ¹⁴⁾ ; 0,200 ¹⁴⁾ ; 0,186 ⁹⁾	3,69 ²⁹⁾	
Dimethoat			0,50	
Diuron		42 ³⁰⁾	2,81 ²⁹⁾ ; 2,68 ³¹⁾	
Endosulfan		0,15-0,60 ¹⁴⁾	3,55 ¹⁴⁾	
Endrin		0,26 ¹⁴⁾ ; 0,23 ³²⁾	5,6 ¹⁴⁾ r)	
Fenitrothion		30 ⁴⁾	3,38 ⁴⁾	
Fenuron			0,96 ³¹⁾	
Heptachlor		0,056 ¹⁴⁾ ; 0,180 ¹⁴⁾		
Laptophos		0,0047 ⁴⁾	6,31 ⁴⁾	
Lindan		2,15-12 ¹⁴⁾ ; 10 ³²⁾ ; 7,3 ¹²⁾	3,72	
Linuron			2,19 ²⁹⁾ ; 2,76 ³¹⁾	

Tabel A2.13 Fortsat

STOF	TYPE	S(mg/l)	LogK _{ow}	pK _a
Malathion		145 ⁹⁾	2,89	
Methoxychlor		0,12 ⁹⁾	5,08 ⁹⁾	
Methylparathion			2,94 ²⁹⁾	
Metobromuron			2,38 ³¹⁾	
Metoxuron			1,64 ³¹⁾	
Monolinuron			2,30 ³¹⁾	
Monuron			1,98 ³¹⁾ ; 2,12 ²⁹⁾	
Naproamid		69 ²⁸⁾	3,10 ²⁹⁾ ; 3,08 ²⁸⁾	
Oxamyl		280000 ²⁸⁾	-0,43 ²⁸⁾	
Parathion		14 ²⁸⁾ ; 24 ⁴⁾ ; 12,4 ³²⁾	3,40 ²⁸⁾ ; 3,81 ⁴⁾ 2,15; 3,18; 3,76 ²⁹⁾	
Phosalon		2,15 ⁴⁾	4,30 ⁴⁾	
Phosmet		25 ⁴⁾	2,83 ⁴⁾	
Toxaphen		0,5 ¹⁴⁾ ; 0,74 ¹⁴⁾	3,3 ¹⁴⁾	
Trifluralin		0,75 ²⁸⁾	4,19 ²⁸⁾	

Tabel A2.14 Stofkonstanter for diverse stoffer brug ved estimation af distributionskoefficienter.
 S er opløselighed i mg/l. K_{ow} er Oktanol/Vand-fordelingskoefficienten.
 pK_a er syredissociationskonstanten.

STOF	TYPE	S(mg/l)	LogK _{ow}	pK _a
<u>Nitrosaminer</u>				
Dimethylnitrosamin			0,06	
Diphenylnitrosamin			2,57 ¹⁴⁾ r)	
Di-n-propylnitrosamin		9900 ¹⁴⁾	1,31 ¹⁴⁾ r)	
<u>Diverse</u>				
Benzidin		400 ¹⁴⁾	1,81 ¹⁴⁾	
3,3'-Dichlorbenzidin			3,02 ¹⁴⁾ r)	
1,2-Diphenylhydrazin			3,82 ¹⁴⁾	
Acrylonitril		73500 ¹⁴⁾	-0,14 ¹⁴⁾ r)	
Cyclohexanon			0,81 ²¹⁾	
Diethylamin			0,47 ²¹⁾	

A3 MOLEKYLÆR KONNEKTIVITET - ET EKSEMPEL

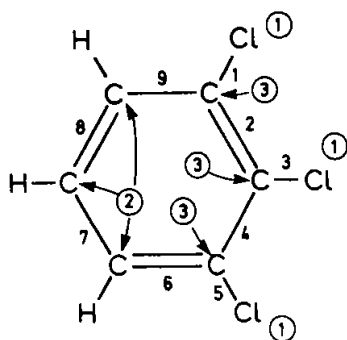
Her gives et eksempel på hvorledes en første ordens molekylær konnektivitet udregnes. Der benyttes formelen:

$$1_x = \sum (\delta_i \delta_j)^{-0,5}$$

(se i øvrigt under afsnit 3.1.2)

Størrelsen udregnes for stoffet 1,2,3-Trichlorbenzen.

På nedenstående konfigurationsformel er de forskellige bindinger nummereret. Tallene i cirklerne angiver δ -værdier, dvs. hvor mange ikke-brintatomer de enkelte atomer er bundet til.



Binding	i	j	$(\delta_i \delta_j)^{-0,5}$
1	1	3	0,58
2	3	3	0,33
3	1	3	0,58
4	3	3	0,33
5	1	3	0,58
6	3	2	0,40
7	2	2	0,50
8	2	2	0,50
9	2	3	0,40
$1_x = \sum (\delta_i \delta_j)^{-0,5} = 4,20$			

UDGIVNE RAPPORTER

I forbindelse med **LOSSEPLADSPROJEKTET** er med denne rapport i alt udgivet følgende rapporter:

NEDBRYDELIGHED AF MILJØFREMMEDE ORGANISKE STOFFER, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH (Rapport U1, 105 sider), oktober 1987. ISBN 87-503-7017-0.

EN REGIONAL GEOLOGISK MODEL FOR OMRÅDET VED VEJEN, Institut for Teknisk Geologi, DTH (Rapport H0-1, 20 sider), december 1987. ISBN 87-503-7079-0.

FORURENEDE INDUSTRIGRUNDE, Lossepladsprojektets sekretariat, DTH (Rapport U2, 130 sider), januar 1988, ISBN 87-503-7081-2.

GRUNDVANDZONENS MIKROBIOLOGI, Afdelingen for Generel Mikrobiologi, Københavns Universitet (Rapport P6-1, 80 sider), januar 1988, ISBN 87-503-7118-5.

ØKOTOKSIKOLOGISKE METODER TIL UNDERSØGELSE AF FORURENET GRUNDVAND - LITTERATURUNDERSØGELSE, Vandkvalitetsinstituttet (Rapport P2-1, 56 sider), maj 1988, ISBN 87-503-7323-4.

SORPTION AF ORGANISKE STOFFER I JORD OG GRUNDVAND, Laboratoriet for teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole (Rapport P5-1, 84 sider), juli 1988, ISBN 87-503-7322-6.